FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND

ERSTES HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 140 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Rüdorff, W., und **H. Zannier,** Maßanalytische Schnellbestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat 1

Flaschka, H., und **A. M. Amin,** Die maßanalytische Bestimmung des Indiums mit Äthylendiamintetraessigsäure 6

Thoenes, H. W., und **G. Kosfeld,** Photometrische Schnellbestimmung geringer Mengen Alkalihexametaphosphat. Mit 5 Textabbildungen . . . 9

Sonnenschein, W., und **K. Schäfer,** Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft. Mit 6 Textabbildungen 15

Wolf, S., C. Münster und **E. Sarfert,** Zur Analytik des γ-Hexachlorcyclohexans (HCH). Mit 1 Textabbildung 25

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND

MIT 72 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 140. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Baron, H., Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β-Nitroso-α-naphthol 173

Denk, G., Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Kupfer, Quecksilber und Nickel 103

Ebert, G., Ergebnisse einiger Reinheitsprüfungen mit Hilfe der dielektrometrischen Analyse 161

Eisenbrand, J., Beiträge zur Fluorimetrie. I. Über die Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Verdünnung fluorescierender Lösungen und über die Bestätigung des Beerschen Lichtabsorptionsgesetzes auf indirektem Wege bis in hohe Verdünnungen. Mit 3 Textabbildungen 401

Flaschka, H., und **A. M. Amin,** Die maßanalytische Bestimmung des Indiums mit Äthylendiamintetraessigsäure 6

Gastinger, E., Über die quantitative Bestimmung von Gallium neben Aluminium und Zink mittels Kupferron 244

Gastinger, E., Über eine quantitative Bestimmungsmethode von Gallium in technischen Aluminiumlegierungen 252

Gastinger, E., Beitrag zur spektralphotometrischen Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin. Mit 3 Textabbildungen 335

Günzel, Ch., und **F. Weiss,** Zur papierchromatographischen Trennung von Digitoxin und Gitoxin. Mit 1 Textabbildung. Vorläufige Mitteilung . 89

Horak, O., Die Anwendung des Entwicklungsverfahrens zur Schwefelbestimmung in Chrommetall und Ferrochromsorten 255

Irion, W., und **E. Moosmüller,** Anwendung der Papierchromatographie zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs bei Hydrierungen. Mit 6 Textabbildungen 416

Kolšek, J., Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Yohimbin. Mit 2 Textabbildungen 186

Kolšek, J., Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Anästhesin und einiger aromatischer Amine an Hand der Lauthschen Reaktion. Mit 1 Textabbildung 426

Mahr, C., und **H. Otterbein,** Eine neue Methode zur Bestimmung von Chlorid in Halogenidgemischen. Mit 2 Textabbildungen 261

Meyer, R., Die Bestimmung von Hydrazinen und Aldehyden sowie deren Sulfonsäuren mittels G-Orange und Chromazonrot A als Indicatoren . . 184

Musil, A., E. Gagliardi und **K. Reischl,** Trennung Arsen — Antimon — Zinn mit Thioformamid 342

Musil, A., und **R. Pietsch,** Die Fällung von Kupfer mit Arsanilsäure . . . 421

Nielsch, W., Zur photometrischen Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim. Mit 2 Textabbildungen 267

Quentin, K.-E., Die Verwendung der Papierchromatographie zur Aluminiumbestimmung in Mineralwässern. Mit 1 Textabbildung 92

Reichard, O., Die Kaliumbestimmung in Wein. Ein Beitrag zur Neubearbeitung der amtlichen Vorschriften. Mit 6 Textabbildungen 188

Seite

Rüdorff, W., und **H. Zannier,** Maßanalytische Schnellbestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat 1

Rüdorff, W., und **H. Zannier,** Eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Kalium und Ammonium nebeneinander 241

Samuelson, O., L. Lundén und **K. Schramm,** Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. XXVII. Metalltrennungen mit Anionenaustauschern in Citratform 330

v. Schivizhoffen, E., und **H. Danz,** Benzoylgruppenbestimmung im Halbmikromaßstab. Mit 2 Textabbildungen 81

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. V. Gegenseitige und Selbstinduktion. Mit 5 Textabbildungen 321

Sonnenschein, W., und **K. Schäfer,** Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft. Mit 6 Textabbildungen 15

De Sousa, A., Die Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Anwesenheit von Molybdän 170

Specker, H., und **H. Hartkamp,** Die analytische Verwendung der Alginsäure als Kationenaustauscher 167

Specker, H., und **H. Hartkamp,** Die Abtrennung des Eisens von Aluminium durch Ausschütteln mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran 353

Spitzy, H., H. Skrube und **F. S. Sadek,** Kritische Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Aktivkohlen zur analytischen Trennung des elementaren Jods von ionisiertem Jod. Mit 1 Textabbildung 110

Thoenes, H. W., und **G. Kosfeld,** Photometrische Schnellbestimmung geringer Mengen Alkalihexametaphosphat. Mit 5 Textabbildungen 9

Wickert, K., und **E. Ipach,** Eine weitere Methode zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern bei Anwesenheit aktiver Reduktionsmittel 350

Wolf, S., C. Münster und **E. Sarfert,** Zur Analytik des γ-Hexachlorcyclohexans (HCH). Mit 1 Textabbildung 25

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (G. Jander und K. F. Jahr) 40

Flammenphotometrie (C. O. Willits und J. A. Conelly; S. B. Knight und M. H. Peterson; R. E. Davies, H. L. Kornberg und G. M. Wilson; E. D. Schall und R. R. Hagelberg; J. Köhnlein und K.-E. Lücke; V. Kapuscinski, N. Moos, B. Zak und A. J. Boyle; F. R. Hunter) 40

Korrekturverfahren für Trübungen bei photometrischen Bestimmungen (J. Fog) 43

Erfahrungen mit dem Ultrarot-Absorptionsschreiber „Uras" (J. Lorenz) . . 44

Polarographie (P. R. Pomeroy, R. A. White und G. H. R. Gwatkins; M. P. Leveque und F. Roth; Je. M. Skobets und N. S. Kavetski; G. C. Barker und I. L. Jenkins; B. Breyer und F. Gutman; B. Breyer, F. Gutman und S. Hacobian; B. Breyer und S. Hacobian; F. Linhart; N. J. Halbrook; M. Tokuoka; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama; J. Mašek; J. Mašek; W. Furness und W. C. Davies; R. L. Pecsok; A. P. Mathers und R. L. Schoenemann; S. Fowler und R. C. Kaye; Brdička und Knobloch; Kuhn und Rudy; Z. Besso, D. Monnier und P.-E. Wenger). Mit 2 Textabbildungen 44

Amperometrische Titrationen (Th. D. Parks; Th. D. Parks und E. J. Agazzi; Th. D. Parks und L. Lykken; A. Liberti und E. Cervone; L. Protopopescu und D. Nedioglu) 50

Seite

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln (J. S. Fritz; J. S. Fritz und Lisicki) 50

Potentiometrische Messungen in nichtwäßrigen Lösungen (E. Bishop) . . . 51

Ionenaustausch (J. D'Ans, E. Blasius, H. Guzatis und U. Wachtel; J. D'Ans und E. Blasius; J. L. Goldberg; C. Calmon; B. H. Kindt, E. W. Balis und H. A. Liebhafsky; K. Helrich und W. Rieman III; A. J. Goudie und W. Rieman III; H. Busch, R. H. Hurlbert und R. van Potter; E. Sjöström; G. Gabrielson und O. Samuelson; G. Gabrielson und O. Samuelson; G. Gabrielson und O. Samuelson; O. Samuelson und E. Sjöström) . . . 52

Papierchromatographie (A. J. Ultée jr; H. Möller; J. Saarnio, E. Niskasaari und Ch. Gustafsson; Ch. Gustafsson, J. Sundman und Th. Lindh; J. E. Stone und M. J. Blundell; A. Weiß, S. Fallab und H. Erlenmeyer; T. Kariyone, Sh. Shimizu und Y. Hashimoto; G. Zimmermann und K. Nehring; L. Rutter; K. V. Giri und N. A. N. Rao; L. Sattler und F. W. Zerban; K. Macek und M. Tadra; S. M. Partridge; E. Chargaff, C. Levine und Ch. Green; Th. Wieland und E. Fischer; P. Moynihan und P. O'Colla; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; A. Pereira; A. Pereira und J. A. Serra; A. M. Berg; E. Heftmann und A. L. Hayden; K. Miyaki, M. Momiyama und M. Hayashi) 55

Ersatz von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in der qualitativen Analyse durch organische Sulfide (H. Bloemendal und Th. A. Veerkamp; H. Flaschka und H. Jakobljevich; H. Flaschka; E. Gagliardi und A. Loidl) 60

Verwendung eines rotierenden Lösungsmittelextraktors (R. Spence und R. J. W. Streeton; K. Tiedcke) 61

Spektralanalyse (N. P. Jakovleva; V. V. Bogdanova; M. E. Britzke, L. N. Varšavskaja und L. M. Ivancov; V. S. Komissarenko; A. G. Komarovskij; A. G. Komarovskij; E. S. Kudelja; V. L. Abramov, V. T. Bogdanova und K. J. Taganov; G. I. Mišarin und K. A. Suchenko; P. D. Korž; H.-J. Eichhoff und H. Geil) 121

Analytische Anwendungen der radiochemischen Arbeitsweise (G. von Hevesy; J. E. Hudgens jr.) 126

Aktivierungsanalyse (W. Herr; G. J. Atchison und W. H. Beamer) 127

Massenspektrometrie (E. C. Daigle und H. A. Young; H. E. Lumpkin, B. W. Thomas und A. Elliot; R. A. Brown; H. E. Lumpkin und B. W. Thomas; J. W. Kinney jr. und G. L. Cook; W. Steinkopf und A. Killingstad; W. J. King und F. F. Nord; F. F. Beicke und D. G. Sheets) 128

Polarographie (M. T. Kelley und H. H. Miller; F. J. Rosenbaum und L. Stanter; Th. Corr jr. und D. C. Smith; B. Matyska und I. Kössler; J. Roubal, J. Zdražil und F. Pícha; J. Roubal, J. Zdražil und F. Pokorný; M. M. Lazarev; R. P. Graham, E. van Dalen und A. M. C. Upton; J. E. Page, J. W. Smith und J. G. Waller; A. J. Sietnieks; R. Manuele und J. Sosa; E. C. Mills und S. E. Hermon; I. V. Tananaev, K. A. Matveeva und A. B. Djukov; P. Arthur und H. Lyons; D. H. Couch und W. Pigman; E. Sándi; D. Monnier und Y. Rusconi; D. Monnier und Y. Rusconi; Y. Rusconi, D. Monnier und P.-E. Wenger; P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall; P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall; A. H. Beckett und M. Dombrow) 129

Amperometrische Titrationen (H. P. Kramer, W. A. Moore und D. G. Ballinger; St. Megregian; E. I. Grenberg und M. Ja. Genis; G. A. Butenko und G. E. Beklesov) 137

Einfache Anordnung zur konduktometrischen Titration (E. B. Thomas und R. J. Nook; Buras und Reid) 138

Konduktometrische Titration mit Gleichstrom (R. P. Taylor und N. H. Furman) 138

Seite

Säulenchromatographie (W. Grassmann und G. Deffner; N. A. Fuks; A. K. Al-Mahdi und C. L. Wilson; G. Jakovliv und G. Colpé; W. C. Evans und M. W. Partridge; E. Klenk und W. Bongard; V. Moyle, E. Baldwin und R. Scarisbrick; F. A. Isherwood; F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams und G. A. Wood; A. F. Williams; F. H. Burstall und A. F. Williams; R. A. Mercer und A. F. Williams; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens) 139

Verwendung von Kaliumperjodat als volumetrischem Reagens zur Bestimmung von Cu, Hg, Zn, Co und Fe (B. Singh und A. Singh) 145

Potentiometrische Titration von Jodat mit Jodidlösung (H. T. S. Britton, R. E. Cockaday und J. K. Foreman; E. Müller und E. Junck) 146

Reaktionen zwischen Brom und Jodid und zwischen Bromat und Bromid (H. T. S. Britton und H. G. Britton) 146

Reaktion zwischen Bromat und Jodid (H. T. S. Britton und H. G. Britton) 147

Analyse von Mischungen von Chlorid und Bromid durch Ionenaustauschchromatographie (W. Rieman III und S. Lindenbaum) 197

Papierchromatographie (G. N. Kowkabany und H. G. Cassidy; L. Rockland und M. Dunn; R. H. Müller und D. L. Clegg; H. G. Cassidy; R. L. Peek jr. und D. A. McLean; J. G. Surak und D. P. Schlueter; J. G. Surak, N. Leffler und R. Martinovich; F. J. Burstall, G. R. Davies, R. R. Linstead und R. A. Wells; A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier; H. Erlenmeyer, H. von Hahn und E. Sorkin; H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer; H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer; A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier; A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier; F. W. Denison jr. und E. F. Phares; T. Nakabayashi und Sh. Nishida; R. J. Dimler, W. C. Schaefer, C. S. Wise und C. E. Rist; R. M. McCready, J. Guggolz, V. Silviera und H. S. Owens; S. Seifter, S. Dayton, B. Novic und E. Muntwyler; Y. Inouye, K. Onodera, J. Shishiyama und Sh. Kitaoka; H. J. Hübener, F. Bode, H. J. Mollat und M. Wehner; E. Hiller, F. Zinnert und G. Frese; F. Bode, H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres; Th. Wieland und E. Kawerau; P. Hagedorn; G. Wagner; D. N. Gore und J. M. Adshead; A. Hakim und A. Mirimanoff; R. Munier und M. Macheboeuf). Mit 2 Textabbildungen 198

Gravimetrische mikrochemische Bestimmungen nach der Methode der „drei Wägungen“ (I. L. Teodorovič) 208

Verwendung von Chloramin B zu oxydimetrischen Bestimmungen (B. N. Afanasev) 208

Mikrotitration schwacher Säuren bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator (H. Jerie; G. Kainz) 208

Verwendung von p- und m-N-Phenylaminobenzoesäuren als Redoxindicatoren (V. M. Čerkasov; V. M. Čerkasov und A. V. Kirsanov) 208

Photometer für die Colorimetrierung in ultraviolettem Licht (K. P. Stoljarov und I. A. Stoljarova) 209

Literatur (W. Fresenius und G. Jander; H. Biltz und W. Biltz; C. Mahr; C. Duval) 272

Spektralanalyse (R. T. O'Connor und D. C. Heinzelman; J. A. Norris und C. E. Pepper; R. C. Hughes; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; E. Salpeter; W. J. Levedahl und H. P. Broida) 274

Polarographie (C. H. Hale; L. Meites und J. M. Sturtevant; J. M. Sturtevant; I. M. Kolthoff und E. P. Parry; J. E. B. Randles; F. C. Snowden und H. T. Page; F. C. Snowden und H. T. Page; F. Linhart; F. Linhart; J. Herman; F. Linhart; E. A. Abrahamson jr. und Ch. A. Reynolds; P. Valenta und P. Zuman; K. Komárek; R. J. Meyer und M. Speter; T. Moeller und N. D. Fritz; K. Komárek; H. C. Parker; M. Ishibashi und M. Shinagawa; W. Stross; G. H. Osborn; J. J. Lingane). Mit 1 Textabbildung . . . 276

Seite

Coulometrische (elektrolytische) Titrationen (P. Arthur und J. F. Donahue; W. Oelsen und G. Graue; W. Oelsen und P. Göbbels; W. Oelsen, G. Graue und H. Haase; W. Oelsen, H. Haase und G. Graue; A. Schleicher; W. Oelsen und P. Göbbels). Mit 2 Textabbildungen 281

Hochfrequenztitrationen (J. L. Hall; W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Petitjean und W. K. Anderson; J. L. Hall; J. L. Hall und J. A. Gibson jr.; F. C. Alexander jr.; D. B. Hagerman; O. I. Millner; F. W. Jensen und A. L. Parrack; C. W. Davies und G. H. Nancollas; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt). Mit 1 Textabbildung 283

Papierchromatographie (S. Lissitzky und R. Michel; Y. Hashimoto und I. Mori; I. Smith; G. Toennies und J. J. Kolb; A. C. Hulme und W. Arthington; S. P. Datta, C. E. Dent und H. Harris; C. E. Dalgliesh; Y. Volmar, J.-P. Ebel und F. B. Yacoub; J.-P. Ebel und Y. Volmar; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; A. Romeike; L. Rutter; R. Munier und M. Macheboeuf; F. H. L. van Os; Th. Wieland und A. Berg; R. A. Boissonnas und S. lo Bianco; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; R. Williams und H. M. Kirby; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; R. A. Boissonnas; H. E. Umbarger und B. Magasanik; R. B. Davis, J. M. McMahon und G. Kalnitzky; J. H. Freeman; J. H. Freeman; R. Fisher, D. Parsons und G. A. Morrison; Y. Hashimoto und I. Mori). Mit 1 Textabbildung 286

Papierelektrophorese (J. Enzinger; F. V. Flynn und P. de Mago; A. B. Anderson; W. Grassmann und K. Hannig; H. D. Cremer und A. Tiselius; K. Takeda, H. Otsuka und T. Kimura; E. L. Durrum; H. D. Cremer und A. Tiselius; W. Grassmann und K. Hannig; F. Micheel und F.-P. van de Kamp; W. Grassmann und K. Hannig; Consden und Stanier). Mit 1 Textabbildung 292

Gerät zur Ermittlung der Normalität von Titerlösungen aus ihrer Leitfähigkeit (R. H. Müller und A. M. Vogel; R. L. Garman und G. F. Kinney) 295

Grundlagen der potentiometrischen r_H-Messung (V. Kordatzki) 295

Empfindlichkeit von analytischen Reaktionen und Spezifität neuer organischer Reagenzien (J. Gillis; J. Gillis; J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys; H. J. Cluley; J. Hoste; J. Hoste, A. Heiremans und J. Gillis) 295

Neue Theorie der Säuren und Basen (J. A. Gautier) 296

Polarographie (J. Prchlík; H. Rentschler und H. Tanner; M. E. Hall; M. A. Joslyn und H. Supplee; J. Šimáně; P. H. van Leeuwen und P. C. Hart; B. H. Eccleston, M. Morrison und H. M. Smith; M. Hall; P. Zuman, R. Zumanová und B. Souček; J. Mojžíš; E. Jaffe; H. Wolfson; G. Jessop; J. R. Ferguson und E. T. Verdier; J. Roubal und J. Zdražil; R. Domanský; J. Dlezek; G. E. O. Proske; K. Matsumoto; K. Matsumoto; K. Matsumoto; R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek). Mit 1 Textabbildung 356

Amperometrische Titrationen (M. Ishibashi und T. Fujinaga; I. M. Kolthoff und W. E. Harris; B. Sandberg; I. M. Kolthoff und G. H. Benedix; A. Winkel und H. Maas; G. Duyckaerts und T. Pitance; G. Duyckaerts; C. W. Foulk und A. T. Bawden; A. L. Woodson, B. H. Johnson und S. R. Cooper; M. Spalenka; L. Riccoboni und P. Goldschmied; R. Kalvoda und J. Zýka; R. N. Adams, Ch. N. Reilley und N. H. Furman; Ch. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman) 363

Potentiometrische und polarimetrische (amperometrische) Bestimmung von Zink, Magnesium, Mangan, Cadmium und Phosphat (V. Simon, J. Sekerka und J. Doležal) 366

Anwendungsmöglichkeiten von dreiwertigem Mangan als oxydimetrischem Reagens (R. Belcher und T. S. West) 367

Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung antiker Metallgegenstände (G. Ambrosino und P. Pindrus) 368

Seite

Dead-stop-Endpunkt bei elektrometrischen Titrationen (R. L. Pecsok; K. G. Stone und H. G. Scholten) 368

Einfaches Elektrophotometer (S. Musha; S. Musha) 368

Titrationsfluorimeter (B. Večerek und O. Skovroňsky) 369

Apparat zur visuellen colorimetrischen Bestimmung von Bor mit Chinalizarin (A. V. King; K. Berger und E. Troug). Mit 1 Textabbildung . . 369

Massenspektrometrie (K. K. Jensen, W. E. Bell und F. E. Blacet; H. Sobcov; L. D. Abbott jr. und M. J. Dodson; P. D. Zemany) 429

Neutronenaktivierungsanalyse (J. E. Hudgens und L. C. Nelson; A. A. Smales) 430

Bestimmung eines Radioisotops in Gegenwart einer radioaktiven Tochtersubstanz (H. W. Kirby) 431

Verfahren zur Erzielung hoher Auflösung bei der Röntgenstrahlen-Fluorescenzanalyse (R. M. Brissey; L. S. Birks und E. J. Brooks) 431

Säulenchromatographie (G. Kegeles und H. A. Sober; A. Tiselius und S. Claesson; S. Claesson; G. Bouissières und M. Lederer; L. B. Hilliard und H. Freiser; F. Ch. Green und L. M. Kay; W. A. Schroeder; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. M. Marshall; L. M. Marshall, K. O. Donaldson und F. Friedberg; C. H. Ice und S. H. Wender; J. B. Wilkie und S. W. Jones; F. G. Houston; L. A. Boggs, L. S. Cuendet, M. Dubois und F. Smith; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; S. M. Partridge und R. G. Westall; L. A. Boggs, L. S. Cuendet, E. Ehrenthal, R. Koch und F. Smith) 432

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Makronachweis von Wasserstoffperoxyd mit Vanillin (S. Arrhenius; C. Griebel) 61

Kalium (H. W. Berkhout; P. J. Hol und G. C. H. Leendertse) 61

Tüpfelreaktionen auf Kupfer, Kobalt und Nickel (H. F. Schaeffer; H. F. Schaeffer) 62

Kupfer- und Cadmiumbestimmung mit 5,6-Benzochinaldinsäure als Reagens (A. K. Majumdar und A. K. Mallick; A. K. Majumdar und A. K. De) . . 63

Elektrolytische Bestimmung von Blei als PbO_2 (G. Norwitz und I. Norwitz) 63

Fällungstitration von Blei (E. Bovalini und A. Casini; J. P. Mehlig und A. P. Guill) 64

Gravimetrische Bestimmung von Blei, Silber und Quecksilber(I) im Mikrogrammbereich (H. M. El-Badry und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson) 64

Photometrisches Verfahren zur Zirkonbestimmung (A. Mayer und G. Bradshaw) 65

Nachweis von Metaphosphat (R. Neu) 65

Unterscheidung von Poly- und Metaphosphat (R. Neu; R. Neu) 66

Neues Reagens für die Antimonbestimmung (R. Belcher und D. Gibbons) . 66

Photometrische Wismutbestimmung mit Thioharnstoff (H. Pohl) 66

Bestimmung von Vanadin (L. Mázor und L. Erdey; W. D. Treadwell) . . . 67

Bestimmung von Sulfat (E. Rancke-Madsen; E. Rancke-Madsen und H. Theilgaard-Madsen) 68

Selen (G. S. Deshmukh und K. M. Sankaranarayanan) 68

Reaktionen von Eisenpentacyanverbindungen mit Hydroxylamin (S. Ohkuma) 69

Jodometrische Ferricyanidbestimmung (G. S. Deshmukh und B. R. Sant) . 69

Kupfer (L. Diviš; L. Diviš und J. Škoda) 209

Seite

Verwendung von Salicylaminen zur Bestimmung von Kupfer und Nickel (A. P. Terentev, E. G. Ruchadze und Z. A. Fadeeva) 210
Tüpfelreagens auf Silber und Quecksilber (E. Pedley) 211
Photocolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Zink (E. G. Kočneva) . 211
Bestimmung des Bleis als tertiäres Phosphat und seine Trennung von Antimon durch Zusatz von Weinsäure (G. Vortmann und A. Bader; Sh.-Ch. Liang und K.-J. Lu) 212
Einfache und genaue Methode der Nitratbestimmung (F. Feigl und A. Schaeffer) 212
Mikrokristallnachweis von Nitraten und Nitriten (I. M. Korenman und A. A. Beljakov) 213
Phosphat (M. V. Fedosov; R. Přibil und V. Jelínková; H. Flaschka und A. Holasek) 214
Maßanalytische Bestimmung von Tellur auch in Gegenwart von Selen (V. S. Syrokomskij und R. N. Kujazeva) 215
Mikrophotochemische Wolframreaktion (A. de Sousa) 215
Bestimmung von Chloridmengen von 1—20 μg/ml (H.-J. Staemmler) . . . 216
Analytische Chemie des Astats (Astatiums) (A. H. W. Aten jr., T. Doorgeest, U. Hollstein und H. P. Moeken) 216
Bedingungen der Kobaltbestimmung in Form des Rhodanidkomplexes (A. K. Babko und O. F. Drako) 217
Quantitative Absorption von Wasserstoff aus Gasen durch Silbersalze (P. Neven und A. van Tiggelen) 370
Verfahren zur Mikrobestimmung von Natrium (H. Flaschka; H. Kathen und K. Lang) 370
Mikrobestimmung von Kalium (A. Okáč und T. Těthal; B. Bullock und P. L. Kirk; B. Cunningham, P. L. Kirk und S. C. Brooks) 370
Nachweis von Silber (R. Přibil, J. Doležal und V. Simon) 371
Colorimetrische Silberbestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (G. C. B. Cave und D. N. Hume) 371
Untersuchung der Dithizonate von Silber, Blei, Zink und Kupfer (J.-Ch. Parriaud und P. Archinard) 372
Beryllium (J. Huré, M. Kremer und F. le Berquier; R. Přibil und J. Kucharský; H. Gotô und Y Kakita; A. Jílek und J. Kot'a; C. L. Luke und M. E. Campbell; C. L. Luke und K. C. Braun; H. A. Laitinen und P. Kivalo; F. W. Klemperer und A. P. Martin; T. Y. Toribara und P. S. Chen jr; A. G. Perkin und L. Pate) 372
Bestimmung von Calcium und Strontium nebeneinander durch Leitfähigkeitsmessung (G. O. Assarsson und A. Balder) 376
Colorimetrische Bestimmung von Calcium und Zirkonium mit Chloranilsäure (R. E. U. Frost-Jones und J. T. Yardley; E. H. Tyner; N. Gammon und R. B. Forbes; M. le Peintre) 376
Bariumbestimmung mit Oxalsäure (T. Matsumoto) 377
Gewichtsanalytische Bestimmung von Barium oder von Sulfat als Bariumsulfat (R. Přibil und D. Maričová) 377
Nachweis von Cer(IV) (J. Komenda) 378
Fortlaufende photometrische Bestimmung von CO_2 (W. D. Maxon und M. J. Johnson). Mit 2 Textabbildungen 378
Spezifische Reagenzien auf Germanium (P. Bévillard; J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys) 379
Potentiometrische Bestimmungsmethode von Zinn, Kupfer und Antimon (F. Chlebovský und L. Brháček) 379

Seite

Mikrobestimmung von Aziden (L. P. Pepkowitz) 380

Volumetrische Bestimmung von Hydroxylamin mit Cer(IV)-sulfatlösung (S. R. Cooper und J. B. Morris) 380

Bestimmung von Natriumhyponitrit, Natriumnitrit und Natriumnitrat auf chemischem Wege (T. M. Oza; Addison, Gamlen und Thompson; T. M. Oza und Walawalkar; T. M. Oza, N. L. Dilpali und Walawalkar; T. M. Oza, V. T. Oza und N. L. Dilpali) 381

Bestimmung von Salpetersäure in einem Medium von Essigsäure-Essigsäureanhydrid (R. A. Marcus und C. A. Winkler) 381

Reaktion von Wismutsalzen mit Dimethylglyoxim und Ammoniak (J. Čelechovský und A. Okáč; H. Kubina und J. Plichta; C. F. Miller) . . 381

Halbmikrobestimmungsmethode von Vanadium (R. F. Santini jr., J. F. Hazel und W. M. McNabb) 382

Nachweis von Barium in Anwesenheit von Vanadat-Ionen (F. Burriel-Martí und E. Fernández-Caldas; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und E. Fernández-Caldas) 382

Photoelektrische Bestimmung von Sulfiden (S. Musha) 382

Bestimmung des Gesamtgehaltes einer Lösung an Polythionaten (R. R. Jay; A. Kurtenacker und K. Bittner) 383

Mikrobestimmung von Selen (H. Gotô, Sh. Ikeda und T. Hirayama; F. Feigl und Ph. W. West) 383

Nachweis von Fluoriden durch die Ätzprobe (M. Mannheimer) 384

Verbesserung der Chloridbestimmung nach Volhard (E. Schulek, E. Pungor und J. Kéthelyi; E. Schulek und E. Pungor) 384

Neues Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von Mangan (M. Gibaud; J. Mojžíš; E. Jaffe) 384

Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (Cupral) (R. Přibil, J. Jeník und M. Kobrová) 385

Mikrobestimmung von Osmium (W. J. Allan und F. E. Beamish). Mit 1 Textabbildung 386

Bestimmung von Wasser durch Karl-Fischer-Titration (A. H. Laurene) 436

Kupfer (Ph. W. West, Th. G. Lyons und J. K. Carlton; R. Belcher und T. S. West; R. Belcher und T. S. West; R. H. Lambert; M. Ya. Shapiro) 437

Alkalimetrische Methode für die Bestimmung von Cadmium und Zink (M. M. Tillu) 438

Maßanalytische Aluminiumbestimmung (M. Beck und Z. G. Szabó) 438

Bestimmung von Kohlenmonoxyd mit Hilfe von Palladiumchlorid (E. W. Rice; A. A. Christman; H. J. Fister) 439

Mikrobestimmung von Phosphat (B. C. Soyenkoff; C. H. Fiske und Y. Subbarow) 439

Empfindlicher Nachweis der Arsengruppe (A. E. J. Müller) 440

Chlorbestimmung in Chloriden und wasserlöslichen Chlorhydrinen (W. G. Domask und K. A. Kobe; F. E. Clarke; L. Trafelet) 440

Maßanalytische Bestimmung des Eisens nach Reduktion mit Aluminiumpulver (E. R. Riegel und R. D. Schwartz) 441

Gravimetrische Bestimmungsmethoden für Platin (A. P. Blackmore, M. A. Marks, R. R. Barefoot und F. E. Beamish) 441

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikro-C-H-Bestimmung (G. Kainz; G. Kainz) 296

Seite

Neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in organischen Verbindungen (M. O. Koršun und N. S. Ševeleva; M. O. Koršun) 297

Methoden zur Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel (R. Springer und K.-E. Quentin) 297

Stickstoffbestimmung (B. W. Grunbaum, F. L. Schaffer und P. L. Kirk; L. M. White und M. C. Long; D. Brüel, H. Holter, K. Linderstrom-Lang und K. Rozits; T. S. Ma und Ci. Zuazaga; F. Zinneke; L. Appleton). Mit 3 Textabbildungen 297

Halogenbestimmung (W. Kirsten; R. Lévy; G. Kainz und A. Resch; B. Wurzschmitt; G. Kainz und A. Resch; M. Jureček; M. Večeřa; F. Vieböck; A. J. Nutten). Mit 2 Textabbildungen 300

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Colorimetrische Bestimmung geringer Anilinmengen (F. Micheel und J. Schierholt; T. J. Jefremenko) 69

Bestimmung von aromatischen Amidinen (F. H. Stephan) 70

Neue funktionelle Farbreaktion der p-Aminosalicylsäure (J. A. Sanchez) . . 71

Bestimmung der Diazoniumverbindungen (R. A. Paris und J. Vial) . . . 71

Identifizierung von Tetrazolderivaten (L. A. Burkhardt und D. W. Moore) . 72

Schnellmethode zur Bestimmung von primären aliphatischen Alkoholen (R. Perron und J. Petit) 304

Bestimmung des Wassergehalts von ein- und mehrwertigen aliphatischen Alkoholen (Ph. W. West, P. Senise und T. S. Burkhalter) 305

Farbreaktionen von Alkoholen mit aromatischen Oxyaldehyden (L. Rosenthaler und G. Vegezzi) 305

Potentiometrische Bestimmung von Furfurol (R. Domanský) 305

Empfindlichkeit der Schleimsäurereaktion (Th. von Fellenberg) 306

Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung (H. Streuli und A. Fasler) 306

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern mittels Fehling'scher Lösung (G. Gorbach und P. Schäfer; N. Schoorl und A. Regenbogen; G. Luff und N. Schoorl; G. Gorbach und P. Schäfer; G. Gorbach und P. Schäfer). . 72

Bestimmung der Komponenten der technischen Glucose (J. Terrier) . . . 73

Nachweis von Konservierungsmitteln in Limonaden, Bier u. dgl. mittels der Gärprobe (D. A. A. Mossel) 73

Bestimmung von Carotin in Alfalfa (E. M. Bickhoff, A. L. Livingston und G. E. van Atta; C. R. Thompson und E. M. Bickhoff) 73

Bestimmung von Pantothensäure in Weizen (F. Y. Refai und B. S. Miller; C. R. Salkowsky, W. J. Mader und H. A. Frediani) 74

Analyse der Edelkastanie (H. Hadorn und R. Jungkunz) 74

Titrimetrische Bestimmung des Wassergehaltes von Fetten und Glycerin (H. P. Kaufmann; A. Johansson; W. Seaman, W. H. McComas und G. A. Allen; H. P. Kaufmann und S. Funcke) 74

Bestimmung von Pferdefett in Gegenwart von Schweine- und Rinderfett (L. R. Dugan jr. und M. Petheram; J. H. Mitchell jr., H. R. Kraybill und F. P. Zscheile; R. A. Dalley; M. F. White und H. B. Brown) 75

Bestimmung von Fett in Hundekuchen (E. F. Budde) 75

Quantitative Bestimmung des Arsens in mit aliphatischen oder aromatischen Arsinen begiftetem Fett (F. Watzinger) 76

Seite

Bestimmung der Saccharose in rohem Kaffee (J. Terrier) 76
Bestimmung der einzelnen Kohlenhydrate in Kaffee-Extraktpulvern (J. Terrier) 76
Mikrochemischer Nachweis von Theobromin und Coffein in Kakaoprodukten (T. Brouwer) 77
Standardisierung der Methoden für die Analyse von Milch und Molkereiprodukten in den Niederlanden (L. Radema und H. Mulder) 77
Butyrometrische Fettbestimmung von dickflüssigen Milcherzeugnissen (P. C. den Herder und F. Dijkstra) 78
Trockensubstanzbestimmungen in Futtermitteln, die Molkereinebenprodukte (Buttermilch, Molke usw.) enthalten (A. O. Call und R. F. van Poucke) . 78
Bestimmungsmethode von Sand in Futtermitteln (W. A. C. Campen) . . . 78
Geruchs- und Geschmacksprüfung von Ölen und Lebensmittelfetten (P. Balavoine) 442
Bestimmung des Phosphors in phosphatidarmen Fetten (H. Thaler; H. Thaler und E. Just; J. M. R. Beveridge und S. E. Johnson) 442
Nachweis von Ersatzstoffen in Speisefetten (R. J. Morris, R. D. Mac Phee und E. L. Randall; R. C. Stillman) 443
Sesamölnachweis in Margarine und Fettsubstanzen (Sc. Anselmi und A. Cesari; R. Lucentini; E. Ruppol und A. Smats) 444
Bestimmung von Arsen in Obst und Gemüse (J. C. Bartlet, M. Wood und R. A. Chapman; H. J. Magnuson und E. B. Watson) 444
Schnellmethode zur Untersuchung von Gelee (E. M. Chatt; J. H. Lane und L. J. Eynon) 444
Untersuchung der Verkaufsprodukte aus der amerikanischen Stärke- und Traubenzuckerindustrie (W. R. Fetzer) 445
Untersuchung von Mehl auf Pyrethrinspuren (A. A. Schreiber und D. B. McClellan) 445
Bestimmung von Trimethylaminoxyd in Fischorganen (S. Hjorth-Hansen) . 446
Bestimmung von Tryptophan in Proteinen und Lebensmitteln tierischer Herkunft (C. Portner und O. Högl; J. R. Spies und D. C. Chambers) . 446
Extrapolationsverfahren zur Bestimmung von Aneurin (S. J. Prokhovnik) . 446
Vitamin C-Bestimmung mit 2,6-Dichlorphenolindophenol (Th. Marx; Th. Marx) 447

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft (G. S. Luzina; M. T. Berkovič und G. S. Luzina; H. Spitzy; R. Fischer und T. Langhammer; J. Deshusses und P. Desbaumes; B. S. Bojkina) 148
Wasseranalyse (Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolaeva; G. Gad und E. Fürstenau; E. L. Molt; St. Megregian und F. J. Maier; J. B. Boonstra; M. J. Price und O. J. Walker; H. Okuno) 150
Anwendung des Karl-Fischer-Verfahrens zur Wasserbestimmung in der Sprengstoffchemie (E. Eberius; E. Eberius; R. P. Rennie und J. L. Monkman) 153
Nachweis von Kupfer in Alkalicyanidlösungen (F. Feigl und D. Goldstein) . 154
Bestimmung von Calcium und Magnesium in kalk- und magnesiahaltigen Düngemitteln (H. W. Berkhout und N. Goossens) 154
Bestimmung von kleinen Zinkgehalten in Zink-Cadmiumlegierungen (W. Scheller und W. D. Treadwell) 155
Colorimetrische Borbestimmung in natürlichen Kaliumsalzen (G. V. Aleksandrov und S. M. Cvik) 155

Seite
Schnellnachweis von Blei in Zinkweiß (F. L. Hahn; H. Flaschka) 156
Schnelle Feststellung der Aktivität eines Silicium-Aluminium-Crackkatalysators (C. J. Plank) 156
Quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen (H. Stüpel; H. Stüpel und A. v. Segesser; S. R. Eptons) 156
Analyse von Stapelfasermischungen aus natürlichen und künstlichen Fasern (D. C. Fisher und E. D. Roberts) 157
Dienometrische Bestimmung von konjugierten Doppelbindungen in Fetten, Ölen und in den Vitaminen A_1 und D_2 (H. P. Kaufmann und J. Baltes; M. Lora-Tamayo) 157
Photometrische Bestimmung von Vanillin und Cumarin (Association of Official Agricultural Chemists; L. G. Ensminger) 158
Schädlingsbekämpfungsmittel (H. A. Jones, H. J. Ackermann und M. E. Webster) 159
Stahl. Eisen (R. S. Akselrod und L. S. Tarasova; N. M. Popova und A. F. Platonova; M. S. Gauchman, B. E. Reznik und G. M. Ganzburg; I. V. Tananaev und P. Ja. Jakovlev) 217
Photocolorimetrische Vanadinbestimmung in zunderfesten Legierungen (A. A. Tichonova) 220
Siliumbestimmung in Wolfram-Nioblegierungen und in Ferrowolfram (E. F. Penkova und P. Ja. Jakovlev; E. F. Penkova) 220
Schnellmethode zur Kupferbestimmung in Nickeloxyd, metallischem Nickel und Nickellösungen (A. I. Petrov) 221
Fluorbestimmung in Schweißflußmitteln (E. E. Čeburkova) 221
Vollständige Analyse von Chrommagnesitsteinen (O. V. Dacenko) 222
Schnellbestimmung von Phosphor in Agglomerat (Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova) 223
Bestimmung von Alginaten in den Ausrüstungsbädern von Reyon und auf Reyongarn (E. G. Brown und T. J. Haynes) 223
Borsaurebestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten (W. Otting; G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch; M. W. Kelly) 223
Untersuchungen der Vanilleextrakte auf Verfälschungen (A. Maurel und S. Lalement) 224
Mikroverfahren zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile genuiner ätherischer Öle in pflanzlichen Ölbehältern (R. Fischer und H. Resch; R. Fischer; R. Fischer und H. Resch) 225
Quantitative Bestimmung von Menthofuran in Pfefferminzöl (G. Ohloff) . 225
Chemische Untersuchungsmethoden von Thymianpräparaten (J. C. de Keuning; C. V. Bordeianu; R. F. M. Milton und W. A. Waters; C. E. Sage und W. G. Dalton; L. van Itallie) 226
Colorimetrische Bestimmung von Thymin (G. Hunter; E. D. Day; E. D. Day und W. A. Mosher) 227
Literatur (H. E. Frey) 306
Antimonbestimmung in Blei- und Zinnlegierungen (Ch. Cimerman und M. Ariel; C. W. Anderson) 306
Photometrische Aluminiumbestimmung mit Aluminon (C. L. Luke und K. C. Braun; C. L. Luke) 307
Schnellbestimmung von Wolfram in Eisen und Stahl (H. Gotô und S. Ikeda) 309
Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen (W. Oelsen, G. Graue und H. Haase; W. Oelsen und P. Göbbels). Mit 1 Textabbildung 309
Bestimmung des Gehaltes an freiem Kohlenstoff in Borcarbid (G. A. Meerson und G. V. Samsonov) 310

Seite

Untersuchung von technischen „polymeren Phosphaten" (W. Dewald und H. Schmidt). Mit 1 Textabbildung 311

Analyse von technischen Alkali- und Erdalkalisulfiden (E. Schulek und E. Kőrös; E. Schulek; E. Schulek und G. Fóti) 312

Untersuchung von Silicatschlacken, Schamotten, feuerfesten Massen, Tonen usw. (R. Leo; L. Weiss und H. Sieger) 313

Schädlingsbekämpfungsmittel (J. L. S. John; E. Bellack und J. B. de Witt; M. Milone und E. Borello; L. W. Daasch; Org. mond. Santé; H. A. Seil; R. A. Fulton; G. A. Hunold und B. Schühlein; Lieben; Fujiwara) 314

Prüfung der D & C Farbstoffe Violett Nr. 2 und Grün Nr. 6 (G. R. Clark; L. S. Harrow und K. S. Heine jr.) 316

1-(2-Nitro-4-methylphenylazo -2-naphthol (Ch. Graichen und L. S. Harrow) 317

Bestimmung von Aureomycin in Futtermitteln (H. S. Kelsey, M. Day, C. J. Di Grado und A. Bodden) 317

Bestimmung von chlorierten o-Kresolen in Wasser (K. Gardner; M. B. Ettinger und C. C. Ruchhoft; H. D. Gibbs) 387

Nachweis und ungefähre quantitative Bestimmung von Erdölprodukten in Brunnenwasser (F. Dangl und B. Nietsch) 388

Identifizierung von Metallen und Legierungen (C. T. Wilshaw) 388

Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte (0,01—0,4% in Bleilegierungen (L. Silverman und K. Trego) 388

Bestimmung von Nickel (0—0,02%) und Mangan (0—1,0%) in Uran (J. Haslam, F. R. Russell und N. T. Wilkinson) 389

Mikrochemische Analysenmethoden für Eisen- und Nichteisenlegierungen (G. W. C. Milner und W. R. Nall) 390

Colorimetrische Bestimmung von Phosphorsäure mit Ammoniumvanadatmolybdat (S. Gericke und B. Kurmies; S. Gericke und B. Kurmies) . . 392

Direkte Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat (E. A. Epps; W. H. MacIntire, W. M. Shaw und L. J. Hardin; H. R. Allen, E. Swift, R. Hays und Z. F. Kaufman) 393

Colorimetrische Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden (J. W. Muir; Robinson) 393

Chlorbestimmung in festen Brennstoffen (A. Seuthe; A. Seuthe; F. Vieböck) 394

Literatur (K. Winnacker und E. Weingaertner) 447

Bestimmung von Sauerstoff in Butadiendämpfen (G. W. Taylor und D. S. Alexander) 448

Bestimmung kleiner Mengen p-tert.-Butylbrenzcatechin in Butadien (G. G. Campbell und Sh. A. Tacker) 448

Cyanidbestimmung in Rauchgasen und Abwasser (F. B. Fisher und J. S. Brown) 449

Bestimmung von Natriumborhydrid (D. A. Lyttle, E. H. Jensen und W. A. Struck) 450

Analyse von hoch hydratisiertem dolomitischem Kalk (G. L. Clark und R. S. Sprague) 450

Mikrobestimmung von Magnesium in Pflanzenmaterial (J. Davidson) . . . 450

Nachseis von Harnstoff in Futtermitteln (G. L. Baker und L. H. Johnson) 451

Bestimmung von Salz (NaCl) in sulfidhaltigem Rohöl (M. Brooke) 451

Schädlingsbekämpfungsmittel (A. H. Kutschinski und E. N. Luce; S. Gottlieb und P. B. Marsh; W. K. Lowen und H. M. Baker; I. Hornstein; M. S. Schechter und I. Hornstein) 452

Seite

Bestimmung der Thioglykolsäure in Gegenwart von Sulfit, Thiosulfat und Sulfid (F. Bucci) 454

Bestimmung von Sulfaten im Fällungsbad bei der Herstellung von Viskoseseide (S. G. Zelikman; S. P. Makareva und A. B. Pakšver) 455

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Nachweis von Benadrylhydrochlorid, Pyranisaminmaleat und Pyribenzaminhydrochlorid (W. V. Eisenberg) 227

Analysengang zur quantitativen Trennung von Gemischen häufig vorkommender Antipyretica (D. Horn; A. Bürgin) 228

Bestimmung von p-Aminosalicylsaure (PAS) und Promizol (Sh. Wark, R. Allen und M. U. Tsao) 228

Anwendung der Röntgenanalyse zur Identifizierung und Bestimmung von Barbituraten (T.-Y. Huang) 228

Bestimmung von Diäthylthiobarbitursäure, 4-Methyl- und 4-Propyl-2-thiouracil (H. Wojahn und E. Wempe; H. Wojahn) 228

Systematischer Analysengang für die qualitative und quantitative Untersuchung von Sulfonamidgemischen (P. L. de Reeder) 229

Einfache Methode zur Bestimmung von Tetraäthylthiuramdisulfid (Antabus) (U. J. Divatia, Ch. H. Hine und T. M. Burbridge) 229

Bestimmung von 2-Amino-5-nitrothiazol (C. W. Ballard und S. Spice) . . . 230

Quantitative Bestimmung von l-Thyroxinnatrium in Tabletten (D. C. M. Adamson, A. P. Domleo, J. P. Jefferies und W. H. C. Shaw) 230

Colorimetrische Morphinbestimmung in Mohnkapseln (C. F. Moorhoff; L. Guarino) 230

Methoden zur Identifizierung und Bestimmung von N-Allylnormorphin (W. J. Saegers, J. D. Neuss und W. J. Mader) 231

Gerbsäurereaktion auf Opium (V. Kwasniewski; H. Schindler) 231

Spektrophotometrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Strychnin, Brucin und Morphin (A. J. Biggs) 231

Colorimetrische Bestimmung der Mutterkornalkaloide (P. Tuzson, J. Tuzson und I. Bayer; van Urk; M. I. Smith) 232

Colorimetrische Bestimmungsmethode für Strophantidin und die Glucoside des k-Strophantins (S. Goldschmidt, B. Koerber und E. Helmreich) . . 232

Isonicotinsäurehydrazid (J. D. Neuss, W. J. Seagers und W. J. Mader; A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic; A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic; F. Montequi) 233

Bestimmung von Santonin (H. Mitsuhashi) 235

Bestimmungsmethoden von Hydrastin (C. G. van Arkel und M. Meijst) . . 318

Studie über die Bestimmung der Gesamtalkaloide in Cortex Chinae (C. G. van Arkel und M. Meijst) 318

Nachweis und quantitative Bestimmung von Penicillin G (H. Wachsmuth) 319

Chemische Wertbestimmung von Digitalisdrogen und herzwirksamen Glucosiden (F. Neuwald; A. Knudson und M. Dresbach; F. Neuwald; G. Zöllner, A. Diekmann und F. Neuwald; F. Neuwald und A. Diekmann; Soos) 319

Erfahrungen bei der Titration von Reduktonen und Redukton-Ascorbinsäuregemischen mit Dichlorphenolindophenol (G. Wendland) 320

Identifizierung von einigen neuen Arzneimitteln auf mikrochemischem Wege (F. Amelink) 455

Bestimmung von Zink in Medikamenten (J.-A. Gautier und E. Leroi) . . . 455

Seite

Nachweis von Arsen in Wismutverbindungen (J. A. C. van Pinxteren und G. Schallenberg-Heertjes) 456

UV-spektrophotometrische Methode zur Unterscheidung und Bestimmung von Barbituraten (L. R. Goldbaum) 456

Wertbestimmung von Strychninnitrat und Chinidinsulfat (D. Köszegi und E. Salgó; D. Köszegi und E. Salgó) 457

Neue spezifische, colorimetrische Methode zur Morphiumbestimmung (Au. Mariani, S. Guarino und O. Mariani Marelli; S. Guarino) 457

Colorimetrische Bestimmung herzwirksamer Glucoside (C. H. Hassall und A. E. Lippman) 457

Fluorimetrische Bestimmung des Lokalanästheticums Percain (O. Hrdý und A. Šlouf) 457

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Nephelometrische Bestimmung von Cholesterin (O. J. Pollak und B. Wadler; R. Schoenheimer und W. M. Sperry) 79

Bestimmung von formaldehydbildenden Steroiden (A. A. Henly und M. Potter) 79

17-Ketosteroide (N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens; H. Pfister; C. Dumazert und G. Valensi; W. Zimmermann) 79

Chemische Bestimmung von Penicillin in Kulturflüssigkeiten (A. Beloff-Chain und F. D. D'Accadia; S. Peat, E. J. Bourne und R. D. Thrower) 80

Bestimmung von Kalium im Blutserum mit Natriumkobaltinitrit (J. M. Barry und S. J. Rowland; H. R. D. Jacobs und W. S. Hoffman) 235

Direkte titrimetrische Mikrobestimmung von Calcium im Blutserum mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat (A. C. Kibrick, M. Roos und H. E. Rogers; W. E. Elliott) 235

Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material (L. Ernster, R. Zetterström und O. Lindberg; L. Ernster, R. Zetterström und O. Lindberg; A. H. Ennor und H. Rosenberg) 236

Abtrennung von Radio-Eisen aus biologischem Material (R. E. Peterson) . 237

Percuprimetrische Titration von Proteinen (G. Beck; G. Beck) 237

Absorptionsspektrometrische Bestimmung von Nucleinsäure in Geweben (R. D. B. Fraser und J. Chayen) 238

17-Ketosteroide (W. Zimmermann, H.-U. Anton und D. Pontius) 238

Colorimetrische Bestimmung von Calcium in Serum (A. C. Kibrick, D. Palmer und S. Skupp; H. Rodeck und E. Lindgen; H. Rodeck und E. Lindgen) 394

Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber im Urin (D. M. Buis und H. Jansen; D. M. Buis und H. Jansen; H. Fischer und G. Leopoldi; F. J. Reith und C. P. van Dijk) 394

Bestimmungsmethoden von Thiocyanat im Blutserum (K. F. Stoa; W. N. Aldridge) 395

Spektrophotometrische Bestimmung von Fructose-1,6-diphosphat, Hexosemonophosphat, Adenosintriphosphat und Adenosindiphosphat (E. C. Slater; E. Racker) 395

Quantitative Bestimmung der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren im Fäcalfett (J. H. van de Kamer) 396

Bestimmung von d-Amphetamin in Körperflüssigkeiten (R. E. Keller und W. C. Ellenbogen) 397

Bestimmung von Glucosamin (W. R. Smithies; F. Zuckerkandl und F. Messiner-Klebermass; W. T. J. Morgan und L. A. Elson) 397

Bestimmung von Kreatinin im Plasma und Urin (E. K. Tillson und G. S. Schuhardt) 398

Seite

Bestimmung von Kreatinin in biologischen Flüssigkeiten (R. J. Garner; I. Greenwald) 398

Papierchromatographische Trennung und mikrobiologische Bestimmung der eigenen und zugesetzter Cobalamine in rohem tierischem Material (H. L. A. Tarr; H. R. Skeggs, H. M. Nepple, K. A. Valentik, J. W. Huff und L. D. Wright; H. B. Woodruff und J. C. Foster) 398

Gleichzeitige Bestimmung von Cholsäure und Desoxycholsäure (L. C. Kier; J. C. Reinhold und W. Wilson; L. C. Kier) 399

Bestimmung von Vitamin A im Stuhl (E. Kaiser und B. M. Kagan; O. A. Bessey, O. H. Lowry, M. J. Brock und J. A. Lopez) 400

Bestimmung der Ascorbinsäure in den Nebennieren (K. H. Meyer, C. H. Haselbach und R. A. Boissannas; J. H. Roe und C. A. Kuether) 400

Gerät zur Analyse von im Blut absorbierten Gasen (E. Kofler; F. Rappaport und K. Köck-Molnar; Lebeau und Bedel). Mit 1 Textabbildung 458

Halbmikrobestimmung von Kohlenoxyd im Blut (G. le Moan; I. R. Fabre, R. Truhaut und F. Berrod) 459

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in der Atemluft, im Blut und im Harn (H. Demus). Mit 1 Textabbildung 460

Mikromethode zur Bestimmung des bei enzymatischen Reaktionen frei werdenden Ammoniaks (E. J. Conway; K. Slavík und R. Smetana) 461

Kjeldahl- und Reststickstoffbestimmungen (P. Gedigk) 461

Ultraviolettspektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Khellin (F. G. Soloni und J. F. Márquez). Mit 1 Textabbildung 461

Chemische Bestimmung der Pantothensäure im Harn (R. Crokaert, S. Moore und E. J. Bigwood; R. Crokaert; S. Moore und W. H. Stein; R. Crokaert) 462

Chemisches Verfahren zur Bestimmung von Panthenol (R. Crokaert; R. Crokaert, S. Moore und E. J. Bigwood) 463

Bestimmung der Adenosintriphosphataseaktivität (F. K. Bell, C. J. Carr und J. C. Krantz jr.; B. L. Griswold, F. L. Humoller und A. R. McIntire) . . 463

Mikrobestimmung der verschiedenen Gallensäuren in der Galle (E. Murakami, S. Kawaguchi; Y. Abe) 464

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Praktische Modifikationen des Analysenganges nach Stas und Otto (A. Bürgin) 238

Toxikologischer Nachweis von Dolantin, Polamidon und Pervitin in Urin (G. Vogel) 239

Toxikologischer Nachweis und Bestimmung von Benzedrin (E. Rathenasinkam; E. T. Illing; J. H. Cannon; G. L. Keenan) 240

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen,
anorganisch-analytische Abteilung.

Maßanalytische Schnellbestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat.

Von
W. Rüdorff und H. Zannier.

(Eingegangen am 13. Juli 1953.)

Vor einiger Zeit berichteten wir[1] über eine einfache maßanalytische Methode zur Bestimmung von Kalium über das Kaliumtetraphenyloborat, $K[B(C_6H_5)_4]$, die sich darauf gründet, daß das Kaliumsalz in Aceton leicht löslich, das entsprechende Silbersalz dagegen schwer löslich ist. Bei dieser „Acetonmethode" wird das Kaliumsalz zunächst aus wäßriger Lösung mit Natriumtetraphenyloborat („Kalignost") ausgefällt und nach dem Abfiltrieren in Aceton gelöst. In dieser Lösung bestimmt man das $[B(C_6H_5)_4]^-$-Anion mit $AgNO_3$ in Gegenwart von Eosin als Indicator. Die Methode erlaubt bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Bestimmung von Kalium mit einem maximalen Fehler von $\pm 0{,}1$ mg in Gegenwart auch großer Mengen von Lithium, Natrium, Erdalkalien, Aluminium und Chrom sowie von Eisen nach Tarnung mit NaF. Weitere Versuche hatten ergeben[2], daß auch Zink und Phosphat, selbst bei einem Verhältnis von 30 Teilen auf 1 Teil K die Kaliumbestimmung nicht beeinträchtigen. Der störende Einfluß von Co, Mn und Cu, die mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ in neutraler bis schwach saurer Lösung Niederschläge geben, konnte durch Maskierung mit Komplexon (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) beseitigt werden.

Unsere erste Arbeitsvorschrift für diese Methode verlangte, daß die Fällung von $K[B(C_6H_5)_4]$ aus schwach essigsaurer Lösung erfolgt, weil in mineralsaurer Lösung in der Wärme Zersetzung der Tetraphenylborsäure eintritt. H. Kohler[3], der die Bedingungen der gravimetrischen Kaliumbestimmung[4] mit „Kalignost" erneut untersucht hat, kommt zu dem Ergebnis, daß die Fällung von $K[B(C_6H_5)_4]$ auch *aus 0,1 n mineralsaurer Lösung* quantitativ und in gut filtrierbarer Form erfolgt, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet und den Niederschlag nicht länger als 1 Std stehen läßt. Wir können diesen Befund vollauf bestätigen. Es ist danach nun auch bei unserem maßanalytischen Verfahren möglich, die Fällung des Kaliums aus bis zu 0,1 n sauren Lösungen vorzunehmen. Von Vorteil ist dabei noch, daß sich dann der Zusatz von etwas Aluminiumsalz vor der Fällung erübrigt, der bisher zur Erzielung eines gut filtrierbaren Niederschlages notwendig war. Anscheinend wirkt die höhere

$(H_3O)^+$-Konzentration in gleicher Weise ausflockend wie in schwach saurer Lösung die dreiwertigen Ionen*.

Da den maßanalytischen Methoden in der Praxis wegen der Zeitersparnis immer der Vorzug vor den gravimetrischen Bestimmungen gegeben wird, haben wir uns um eine weitere Vereinfachung der maßanalytischen Kaliumbestimmung bemüht. Schon bei Beginn unserer Versuche mit „Kalignost" war der Gedanke aufgetaucht, das Kalium mit einem Überschuß von eingestellter $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung auszufällen und die nicht verbrauchte Menge an Tetraphenyloborat über das schwer lösliche Silbersalz argentometrisch zu bestimmen. Dieser einfache Weg war zunächst jedoch nicht gangbar, weil die unter normalen Bedingungen hergestellten Lösungen von $Na[B(C_6H_5)_4]$ nicht haltbar sind; sie zeigen eine mit der Zeit zunehmende Trübung und zersetzen sich.

Wir hatten nun seinerzeit gefunden, daß der an sich schwer filtrierbare Niederschlag von $K[B(C_6H_5)_4]$ gut zusammenballt und durch ein gewöhnliches Papierfilter filtriert werden kann, wenn man der Lösung vor der Fällung einige Tropfen einer verdünnten Aluminiumsalzlösung zusetzt. Weitere Versuche der Firma Heyl haben ergeben, daß auch $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösungen nach Zugabe von einigen Milliliter Al-salz sich schnell klären und durch Filtration von den Zersetzungsprodukten befreit werden können. Derartig vorbehandelte Lösungen sind, wie wir feststellen konnten, über Wochen titerbeständig und gestatten nun die Kaliumbestimmung argentometrisch in einfachster Weise durchzuführen.

Der Gang einer Bestimmung ist jetzt kurz folgender: Die Kalium enthaltende Lösung wird mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge von $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung versetzt und auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser aufgefüllt. Nach Abfiltrieren des $K[B(C_6H_5)_4]$-Niederschlags wird in einem aliquoten Teil des Filtrats das unverbrauchte $[B(C_6H_5)_4]^-$ durch Zugabe von $AgNO_3$-Lösung als $Ag[B(C_6H_5)_4]$ gefällt und überschüssiges Ag^+ nach Volhard mit Rhodanidlösung zurücktitriert.

Das Abfiltrieren des ausgefallenen $K[B(C_6H_5)_4]$ vor der Rücktitration des noch in der Lösung sich befindenden $Na[B(C_6H_5)_4]$ ist unbedingt erforderlich, da das Silbersalz bedeutend schwerer löslich ist als das Kaliumsalz und sich dieses daher in Gegenwart von Silber-Ionen zu $Ag[B(C_6H_5)_4]$ umsetzen muß, was zu einem Mehrverbrauch an $AgNO_3$ und damit zu Minusfehlern bei der Kaliumbestimmung führt.

Die Genauigkeit der nach dieser Methode durchgeführten Bestimmungen ist, wie die Werte einer Reihe von Beleganalysen in Tab. 1 erkennen lassen, etwa ebenso groß wie bei der Acetonmethode. Gegenüber dieser hat aber die neue Arbeitsweise den Vorteil der noch schnelleren und einfacheren Ausführung. Eine Kaliumbestimmung ist jetzt,

* Die gleiche Wirkung wie Al^{3+}-Ionen haben auch Cr^{3+}- und La^{3+}-Ionen.

auch in Gegenwart von größeren Mengen von Lithium, Natrium, Erdalkalien und Aluminium in 7—10 min durchführbar. Die Fehlermöglichkeiten, die bei der Acetonmethode durch zu langes Auswaschen des $K[B(C_6H_5)_4]$-Niederschlages oder durch Verwendung einer zu großen oder zu kleinen Menge von Aceton beim Lösen des Niederschlages gelegentlich auftreten können, fallen hier fort.

Tabelle 1. *Kaliumbestimmung aus KNO_3-Lösungen.*

Nr.	Gegeben mg K	Zusatz mg	Gefunden mg K	Fehler	
				mg	%
1	15,20	—	15,25	+ 0,05	+ 0,3
2	15,20	—	15,31	+ 0,11	+ 0,7
3	19,00	—	19,05	+ 0,05	+ 0,3
4	38,00	—	37,88	— 0,12	— 0,3
5	38,00	—	38,12	+ 0,12	+ 0,3
6	76,00	—	75,85	— 0,15	— 0,2
7*	15,20	—	15,31	+ 0,11	+ 0,7
8*	19,00	—	19,27	+ 0,27	+ 1,4
9*	17,10	—	17,21	+ 0,11	+ 0,6
10	26,60	100 Ca^{2+} 250 Al^{3+}	26,65	+ 0,05	+ 0,2
11	26,60	100 SO_4^{2-}	26,76	+ 0,16	+ 0,6
12	26,60	200 SO_4^{2-}	26,72	+ 0,12	+ 0,5
13	26,60	300 SO_4^{2-}	26,72	+ 0,12	+ 0,5
14	26,60	500 SO_4^{2-}	26,86	+ 0,26	+ 1,0
15	26,60	700 SO_4^{2-}	26,75	+ 0,15	+ 0,6
16*	15,20	60 PO_4^{3-}	15,49	+ 0,29	+ 1,9
17*	15,20	60 PO_4^{3-}	15,25	+ 0,05	+ 0,3
18*	19,00	120 PO_4^{3-}	19,15	+ 0,15	+ 0,8
19*	22,80	150 PO_4^{3-}	22,76	— 0,04	— 0,2

* Die Fällung erfolgte aus 0,1 n HNO_3-Lösung, bei den übrigen Analysen aus neutraler Lösung.

Größere Mengen von Cr^{3+} und anderen Kationen mit intensiver Eigenfarbe erschweren natürlich die Endpunktsbestimmung bei der Rücktitration des Silbers nach Volhard. In diesen Fällen und ebenso bei Gegenwart von viel Eisen ist, wenn man die Endpunktsbestimmung nicht potentiometrisch durchführen will, der Acetonmethode der Vorzug zu geben.

Wie bei allen Kaliumbestimmungen mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ stören auch hier NH_4^+, Rb^+ und Cs^+, da diese gleichfalls schwerlösliche Tetraphenyloborate bilden. Ammoniumsalze lassen sich aber leicht durch Verkochen mit NaOH oder durch mehrmaliges Abrauchen mit HCl und HNO_3 entfernen. Soll neben Kalium auch das Ammonium bestimmt werden, so kann man durch gemeinsame Fällung nach dem hier beschriebenen Verfahren zunächst die Summe von beiden ermitteln und in einem

besonderen Arbeitsgang nach einer der üblichen Methoden das Ammonium allein bestimmen**.

Eine gewisse Einschränkung gegenüber der Anwendbarkeit der Acetonmethode erfährt das hier beschriebene Analysenverfahren nur dadurch, daß in der Lösung keine Anionen vorhanden sein dürfen, die in saurer Lösung durch Ag-Ionen gefällt werden, also weder die Halogen-Ionen Cl^-, Br^-, J^- noch CN^-, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, S^{2-}. *Die Bestimmung erfordert Nitrat-, Sulfat- oder Acetatlösungen.* In vielen Fällen wird sich jedoch der Analysengang leicht so führen lassen, daß nur solche Lösungen vorliegen, andernfalls muß mit HNO_3 oder H_2SO_4 abgeraucht werden. *Phosphate stören auch in großen Mengen nicht*, wenn die Fällung aus 0,1 n HNO_3-Lösung vorgenommen wird (vgl. dazu die Analysen 16—19 in Tab. 1).

Tabelle 2. *Kalium- und Natriumbestimmung aus Nitratlösungen.*

Gegeben		Gefunden		Fehler	
mg K	mg Na	mg K	mg Na	mg K	mg Na
22,80	71,76	22,67	71,41	— 0,13	— 0,35
26,60	17,94	26,44	18,03	— 0,16	+ 0,09
38,00	4,48	37,76	4,49	— 0,24	— 0,01

Tabelle 3. *Kalium- und Natriumbestimmungen an zwei Silicaten (Feldspat).*

	enthaltend *	gefunden
Silicat A	5,8% K_2O	5,77% K_2O
	3,8% Na_2O	3,90% Na_2O
Silicat B	10,9% K_2O	10,75% K_2O
	2,5% Na_2O	2,41% Na_2O

* Kalium nach der Perchloratmethode bestimmt.

Von besonderem Vorteil dürfte die Anwendung der neuen Methode überall dort sein, wo es darauf ankommt, sowohl Kalium als auch Natrium zu bestimmen, also z. B. in Silicaten. Denn hier kann durch Überführung der Alkalien in die Sulfate zunächst die Summe von K + Na und anschließend in der Sulfatlösung das Kalium in kürzester Zeit allein bestimmt werden. Eine Anzahl von auf diesem Wege durchgeführten K- und Na-Bestimmungen an Mischungen von KNO_3 und $NaNO_3$ und an 2 Silicaten sind in den Tab. 2 und 3 aufgeführt.

Arbeitsvorschrift.

Herstellung einer ~0,05 *n* $Na[B(C_6H_5)_4]$*-Lösung.* Etwa 8,7 g $Na[B(C_6H_5)_4]$ werden in 500 ml Wasser unter Zusatz von einigen ml einer etwa 0,2 n $Al(NO_3)_3$-Lösung gelöst. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen und dann durch ein Papierfilter filtriert.

** Über eine einfache maßanalytische Methode zur Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander wird demnächst berichtet werden.

Titerstellung. 10 ml der $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung werden mit 15 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung versetzt. Die überschüssige Silberlösung wird mit 0,05 n NH_4SCN-Lösung in Gegenwart von Eisen(III)-ammoniumsulfat zurücktitriert.

1 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 1 ml 0,05 n $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung.

Durchführung der Bestimmung. Die Analysenlösung, die bis 0,1 n an HNO_3 oder H_2SO_4 sein kann, aber keine Halogen-Ionen (s. o.) enthalten darf, wird in einem 50 ml-Meßkolben mit einem geringen Überschuß an 0,05 n $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach kräftigem Umschütteln wird durch ein trockenes Filter filtriert. Zu 20 ml des Filtrats wird überschüssige 0,05 n $AgNO_3$-Lösung gegeben und in Gegenwart des ausgefallenen $Ag[B(C_6H_5)_4]$-Niederschlages das in der Lösung noch vorhandene Silber nach Zugabe von Eisen-(III)-ammoniumsulfat mit 0,05 n NH_4SCN-Lösung zurücktitriert.

Da man nur einen aliquoten Teil des Filtrats titriert, kann man an einer Probe die argentometrische Bestimmung zweimal durchführen.

1 ml verbrauchter 0,05 n $Na[B(C_6H_5)_4]$-Lösung entspricht 1,955 mg K.

Bei Einhaltung der oben angegebenen Volumina und Normalitäten berechnet sich die Kaliummenge zu:

$$\text{mg Kalium} = [x \text{ ml } Na[B(C_6H_5)_4] \cdot 2{,}5 \cdot (y \text{ ml } AgNO_3 - z \text{ ml } NH_4SCN)] \times 1{,}955.$$

Der Fa. Heyl & Co., Hildesheim, danken wir sehr herzlich für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung von Kalignost.

Zusammenfassung.

Kalium wird aus bis zu 0,1 n salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung mit einem gemessenen Überschuß an 0,05 n Natriumtetraphenyloboratlösung gefällt und im Filtrat das Tetraphenyloborat durch Zugabe von überschüssiger 0,05 n $AgNO_3$-Lösung als Silbersalz ausgefällt. Die Rücktitration des Silbers erfolgt nach Volhard. Die Bestimmung ist auch bei Gegenwart großer Mengen von Natrium, Erdalkalien, Aluminium und Phosphat in 7—10 min durchführbar. Der Fehler beträgt bei Mengen bis zu 15 mg K herab etwa ± 0,1 mg. Ammonium sowie Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Sulfid und Cyanide müssen zuvor entfernt werden.

Literatur.

[1] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Diese Z. **137**, 1 (1952). — [2] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Angew. Chem. **64**, 613 (1952). [3] Kohler, M.: Diese Z. **138**, 9 (1953). — [4] Raff, P., u. W. Brotz: Diese Z. **133**, 241 (1951).

Prof. Dr. W. Rüdorff, Tübingen, Wilhelmstr. 33.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Univ. Graz.

Die maßanalytische Bestimmung des Indiums mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Von

H. Flaschka und A. M. Amin.

(Eingegangen am 22. Juli 1953.)

Die seinerzeit am Thallium durchgeführten Untersuchungen[1] ließen erwarten, daß auch das Indium einer komplexometrischen Bestimmung zugänglich sein würde. Dies erwies sich als zutreffend. In nachstehender Arbeit wird über die neue Bestimmungsmethode, die gegenüber den bisherigen Verfahren große Vorteile bietet, berichtet.

Die bisher hauptsächlich geübte Indiumtitration ist das Analogon zur Galettischen Zinktitration und mit deren Unzulänglichkeiten behaftet. Vor allem stört auch hier die geringe Spezifität des Cyanoferrates[2], was nötig macht, daß der Indiumbestimmung eine Abtrennung von anderen Metallen voranzugehen hat. Nun ist aber auch die Äthylendiamintetraessigsäure keineswegs ein spezifisches Reagens. Im Gegenteil spricht sie auf die überwiegende Mehrzahl aller mehrwertigen Kationen an. Allein sie gestattet in Kombination mit anderen Komplexbildnern für verschiedene Metalle selektive Bestimmungen, was auch für das Indium gilt. Auf diese Weise ist es möglich, Indium außer in Gegenwart jener Kationen, die mit Komplexon nicht reagieren, auch neben einer Reihe anderer Schwermetalle zu bestimmen, die sich mit Cyanid maskieren lassen. Vor allem erscheint es bedeutsam, daß die Titration neben praktisch beliebigen Mengen Zink und nicht zu großen Mengen Eisen durchgeführt werden kann.

Anfängliche, qualitative Untersuchungen ergaben, daß das Indium in ammoniakalischer Lösung, die zur Verhinderung einer Hydroxydfällung Tartrat-Ion enthält, mit Eriochromschwarz T (kurz „Erio T" genannt) unter Bildung eines roten Komplexes reagiert. Da dieser Komplex schwächer ist, als der Indiumkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure, gestattet dies, das schon beim Blei[2] erprobte Verfahren anzuwenden.

Es treten jedoch beim Indium Besonderheiten auf, die auf die verschiedenen Geschwindigkeiten zurückzuführen sind, mit denen die Komplexe reagieren. Versetzt man eine Indiumlösung, die Ammoniak, Tartrat und Erio T enthält und durch den Indiumfarbstoffkomplex rot gefärbt ist, mit etwas Komplexonlösung, so tritt sofort ein Farbumschlag

nach blau auf. Nach kurzer Zeit wird der Farbwechsel rückläufig. Gibt man erneut Komplexon zu, tritt wieder die blaue Farbe des freien Erio T auf um nach einiger Zeit in das Rot des Metallkomplexes überzugehen. Dieses Spiel läßt sich solange wiederholen, bis alles Indium in den Komplexonkomplex übergeführt ist, wobei allerdings der rückläufige Farbwechsel gegen Ende der Titration immer langsamer wird, um zuletzt eine Geschwindigkeit zu erreichen, die für praktische Arbeiten untragbar ist. Der Grund für dieses Verhalten liegt in folgendem. In der Lösung bestehen die Gleichgewichte von drei Komplexreaktionen, nämlich Indium mit Tartrat, Indium mit Erio T und Indium mit Komplexon. Die Stabilitätskonstanten der drei Komplexe nehmen in der angeführten Reihenfolge zu. Dies würde bedeuten, daß auf Zugabe von Komplexon der Tartratkomplex angegriffen wird. Nun reagiert dieser aber wesentlich langsamer mit Komplexon als der Erio T-Komplex, was bewirkt, daß zuerst dem letzteren das Indium entzogen wird. Erst nach einiger Zeit stellt sich das Gleichgewicht ein und unter Nachlieferung von Indium aus dem Tartratkomplex bildet sich wieder der rote Farbstoffkomplex.

Auch hier läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Steigerung der Temperatur beschleunigen, so daß man beim Arbeiten in der Siedehitze zu normalen Titrationszeiten gelangt.

Da das Indium nicht zur Bildung stabiler Cyanidkomplexe befähigt ist, lassen sich eine Reihe von Metallen mit Cyan maskieren, ohne daß die Titration des Indiums hierdurch beeinflußt wird. Es sind dies: Hg, Cu, Cd, Zn, Co und Ni. Auch neben nicht zu großen Mengen Eisen (etwa 10—15 mg) läßt sich Indium bestimmen, wenn das Störelement mit Cyanid maskiert und in die niedere Wertigkeitsstufe gebracht wird. Weiter ist die Titration möglich neben solchen Ionen, die unter den gegebenen Bedingungen nicht mit Komplexon reagieren, wie Alkalien, Tl^{I}, Ag, As, Sb, Sn^{IV}. Auch Chromat, Molybdat und Wolframat stören nicht, sofern sie nicht in so großen Mengen anwesend sind, daß ihre Eigenfarbe den Indicatorumschlag beeinträchtigt (CrO_4^{--}). Unmöglich ist die Titration neben den Erdalkalien, Mangan und Blei, die mittitriert werden. Al, Ti und Bi stören ebenfalls, da sie mit Erio T sehr stabile Komplexe bilden.

Lösungen und Reagenzien. 0,0100 m Komplexonmaßlösung: 3,722 g Komplexon III (Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat, Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst; Pufferlösung: 13,4 g Ammoniumchlorid und 88 ml konz. Ammoniak werden mit Wasser zu 250 ml gelöst; 5%ige Kaliumcyanidlösung in Wasser; 5%ige Kaliumnatriumtartratlösung in Wasser; Indicatorpulver: Eriochromschwarz T wird mit Natriumchlorid (p. a.) im Verhältnis 1:400 innigst verrieben; Hydroxylaminhydrochlorid. – Die verwendeten Indiumlösungen wurden durch Einwaage von reinstem Indiummetall und Lösen in Salpetersäure sowie Auffüllen auf definiertes Volum hergestellt; der Gehalt wurde aus der Einwaage berechnet. Verschiedene Metallsalzlösungen mit grob bekanntem Gehalt wurden durch Auflösung von (p. a.)-Präparaten erhalten.

Titration des Indiums in reinen Lösungen. Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit einer zur komplexen Bildung des gesamten Indiums ausreichenden Menge Tartratlösung versetzt und mit Pufferlösung auf p_H 8–10 gebracht. Auf 50 ml neutraler Lösung genügen 3—5 ml Puffer. Nun gibt man Erio T-Indicator zu, bis eine deutliche Rotfärbung entsteht und titriert in der Siedehitze mit 0,01 m Komplexonlösung auf blau. Zuletzt ist die Maßlösung tropfenweise zuzusetzen. Im Endpunkt kocht man nochmals auf und wartet beiläufig ½ min, ob die blaue Farbe bestehen bleibt. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 1,1476 mg In.

Diese eben mitgeteilte Arbeitsvorschrift kann auch für Lösungen verwendet werden, die neben dem Indium, Alkalien, Tl^I, Ag, As, Sb, Mo, W, CrO_4 und Sn^{IV} enthalten. In Gegenwart von Chromat erfolgt wegen dessen Farbe der Umschlag nach Grün.

Tabelle 1. *Bestimmung des Indiums in reinen Indiumlösungen.*

mg Indium gegeben	mg Indium gefunden	Differenz in μg
2,340	2,312	—28
	2,335	—5
4,680	4,680	0
	4,657	—23
9,360	9,361	1
	9,383	23
	9,361	1
	9,350	—10
11,700	11,69	—10
	11,71	10
	11,62	—80
	11,68	—20

Titration von Indium neben Hg, Cu, Cd, Zn, Co, Ni. Die nötigenfalls neutralisierte Probelösung wird mit Tartratlösung versetzt und anschließend werden die zur Überführung der Beielemente in die komplexen Polycyanide nötigen Mengen von Kaliumcyanidlösung zugefügt. Sodann gibt man noch etwas Cyanid im Überschuß zu und puffert auf p_H 8—10. Wegen der starken Alkalität der Cyanidlösung empfiehlt sich die p_H-Prüfung mit Universalindicatorpapier und gegebenenfalls die Herabdrückung des zu hohen p_H-Wertes durch Zugabe von Ammoniumchlorid. Nach Zusatz von Indicator wird wie oben beschrieben titriert.

Titration des Indiums neben Eisen. Die Probe, die nicht mehr als 10 bis höchstens 15 mg Fe enthalten darf, wird mit Tartrat und Pufferlösung versetzt, wobei keine Trübung auftreten darf; anderenfalls muß noch Tartratlösung nachgegeben werden. Nun trägt man Kaliumcyanid im Überschuß ein, um alles Eisen in Ferricyanid zu überführen. Sodann fügt man einige Spatelspitzen voll Hydroxylaminhydrochlorid zu, um die Reduktion zum Ferrocyanid zu bewirken und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von Indicator titriert man bis zum Farbwechsel nach Grün (Mischfarbe zwischen Gelb des Ferrocyanids und Blau des Erio T). Die Titration soll in großer Verdünnung durchgeführt werden (etwa 0,001 m an In).

Über die Titrationsergebnisse nach diesen Vorschriften informieren die Tab. 1 und 2, die einige Serien, aus einer großen Zahl von Bestimmungen herausgegriffen, enthalten. Veranschlagt man die Tropfen-, Büretten-, Ablesefehler usw. mit $\pm$0,02—0,03 ml 0,01 m Komplexon-

lösung, so ist ein maximaler Fehler von rund $\pm 30\,\mu g$ In zu erwarten, was durch die Ergebnisse bestätigt wird.

Tabelle 2. *Bestimmung von Indium neben anderen Metallen.*

mg Indium gegeben	mg Indium gefunden	Differenz in µg	Fremdmetall Art	Fremdmetall ungefähre Menge in mg
4.680	4,691	11	Hg	300
	4,669	—11	Co	50
	4,669	—11	Zn	80
	4.683	3	Cd	30
	4.680	0	Ni	40
9.36	9,42	60		
	9.35	—10	gleichzeitig anwesend: Co	50
	9.40	40	Ni	25
	9,38	20	Cd	25
14.04	14,06	20	Zn	15
	14,00	—40	Cu	15
16,38	16,18	—200	Hg	10
	16,35	—30		
4.680	4.689	9	Fe	3
	4.670	—10	Fe	5
	4.699	19	Fe	18

Herr Prof. Dr. H. Lieb hat die Arbeit durch Überlassung eines Arbeitsplatzes ermöglicht. Die Unterharzer Berg- und Hüttenwerke A.G., Oker a. Harz, überließ uns reinstes Indiummetall. Die Komplexonreagenzien stellte uns die Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, zur Verfügung. Allen Genannten sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung der herzlichste Dank ausgesprochen.

Literatur.

[1] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 42 (1952). — [2] Flaschka, H., u. F. Huditz: Diese Z. **137**, 172 (1952).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Laboratorium des Technischen Überwachungs-Vereins Essen.

Photometrische Schnellbestimmung geringer Mengen Alkalihexametaphosphat.

Von

Hans W. Thoenes und Günter Kosfeld.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Juli 1953.)

Allgemeine Voraussetzungen.

Unter geeigneten Bedingungen kann eine rot gefärbte Eisen(III)-rhodanidlösung durch Zusatz von Orthophosphat-Ionen entfärbt werden[1]. G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler und B. Finckh[2] prüften die Entfärbung

anderer farbiger Eisenverbindungen durch Orthophosphate und entwickelten aus der Abnahme der Farbintensität eines Eisensalicylatkomplexes bei Anwesenheit von Orthophosphat-Ionen eine photometrische Methode zur Phosphorsäurebestimmung.

Eigene Versuche ließen den Einfluß dehydratisierter Phosphate auf farbige Eisenverbindungen erkennen. Hierbei konnte im Eisen(III)-rhodanid ein Eisenkomplex ermittelt werden, der auf die Zugabe von dehydratisierten Phosphaten empfindlicher reagiert als auf den Zusatz von Orthophosphaten. Aus der Änderung der Farbintensität kann auf die Menge der zugesetzten bzw. vorhandenen dehydratisierten Phosphate geschlossen werden.

Für unsere Zwecke interessierte die quantitative Erfassung geringer Mengen Alkalihexametaphosphate in neutraler wäßriger Lösung. Deshalb wurden die Untersuchungen für den Bereich von 0—10 mg/Liter Hexametaphosphat durchgeführt.

Verwendete Lösungen und Reagenzien.

Eisen(III)-Standardlösung: Man löst 0,7022 g Mohrsches Salz, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (p. a.) in 50 ml 15%iger Schwefelsäure und setzt zur Oxydation der Eisen-Ionen bis zur ersten schwachen Rotfärbung der Lösung tropfenweise 1 n Kaliumpermanganatlösung zu. Einige Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung entfernen den Überschuß an Kaliumpermanganat. Die dann auf 1000 ml aufgefüllte Lösung enthält in 1 ml 0,1 mg Eisen.

Hexametaphosphatlösung: Das notwendige wasserlösliche Natriumhexametaphosphat wird durch Schmelzen von Natriumtrimetaphosphat und schnelles Abschrecken der Schmelze erhalten. Kaliumhexametaphosphat wird aus KH_2PO_4 (p. a. nach Sörensen) hergestellt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 650° C wurde die Probe aus dem Glühofen herausgenommen[3]. 1,000 g Metaphosphat wird in 1000 ml destilliertem Wasser gelöst. Durch Auffüllen von 100 ml dieser Lösung wiederum auf 1000 ml enthält die neue Lösung in 1 ml 0,1 mg Alkalihexametaphosphat.

Kaliumrhodanidlösung: 20 g KSCN in 100 ml Lösung.

Verdünnte Salzsäure: Ein Teil konzentrierte Salzsäure + 1 Teil destilliertes Wasser.

Apparaturen.

Die Farbintensität der gebildeten Eisenrhodanidverbindung wird zweckmäßigerweise in einem Photometer gemessen. Zur Verfügung standen das Pulfrich-Photometer von Zeiß und das lichtelektrische Gerät von Kauhausen. Als Filter muß ein Grünfilter verwendet werden, da der optische Schwerpunkt dieses Filters mit dem Maximum der Lichtabsorption der Eisenrhodanidlösung zusammenfällt.

Eisen(III)-rhodanidreaktion.

Zur Erzeugung der Eisenrhodanidverbindung muß der Zusatz an Rhodan-Ionen bei den einzelnen Bestimmungen immer sehr zuverlässig und genau durchgeführt werden. Abb. 1 zeigt den Einfluß der Rhodanidkonzentration auf die Farbintensität der Eisenrhodanidlösung. Ein Überschuß von Rhodan-Ionen verstärkt infolge Komplexbildung die Färbung. Ihre Konzentration muß so gewählt werden, daß durch geringfügige

Unterschiede in der zugegebenen Menge nur geringe Intensitätsunterschiede in der Färbung auftreten. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Extinktion bei Zugabe einer 20%igen Kaliumrhodanidlösung zur Eisen-

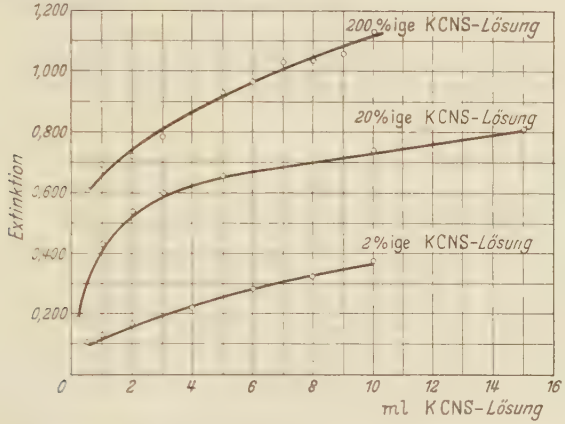


Abb. 1. Abhängigkeit der Farbintensität des Eisenrhodanidkomplexes von der Kaliumrhodanidkonzentration.

rhodanidlösung oberhalb einer gewissen Konzentration einem Grenzwert zustrebt. Die Zugabe von 5 ml einer 20%igen Kaliumrhodanidlösung schafft nach den Untersuchungsergebnissen die günstigsten photometrischen Versuchsbedingungen.

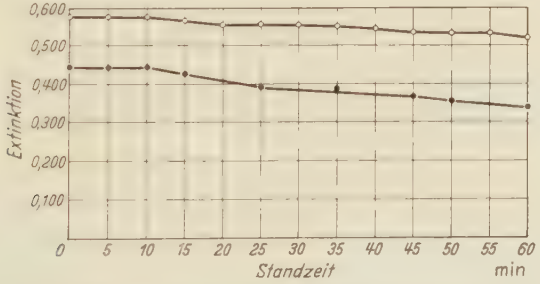


Abb. 2. Abhängigkeit der Eisenrhodanidfärbung von der Standzeit.

Die sich bildende Rotfärbung von Eisenrhodanid ist bei Lichteinfluß nicht unbegrenzt haltbar. An zwei verschiedenen Lösungen wurde die Abnahme der Extinktion in Abhängigkeit von der Dauer der Lichteinwirkung untersucht. Aus Abb. 2 ist zu erkennen, daß erst nach 10 min Standzeit eine merkliche Extinktionsänderung wahrzunehmen ist.

Aufstellung der Eichkurve.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung des Eisenrhodanids mit Hexametaphosphat ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration abhängig. Die Einstellung des Gleich-

gewichtes erfolgt schnell im sauren Medium. Die notwendige Säurekonzentration wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäure eingestellt.

Verschiedene aliquote Teile der Standard-Hexametaphosphatlösung werden auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt und jede Probe nacheinander mit 1 ml Eisenstandardlösung, 1 ml verdünnter Salzsäure und 5 ml 20%iger Rhodanidlösung versetzt. Nach 1 min Standzeit bestimmt man in einem Photometer die Extinktion der rotgefärbten Lösung. Als Ausgangspunkt der Kurve gilt die Extinktion einer ohne Hexametaphosphatzusatz angesetzten Probe. Zur Messung im Pulfrich-

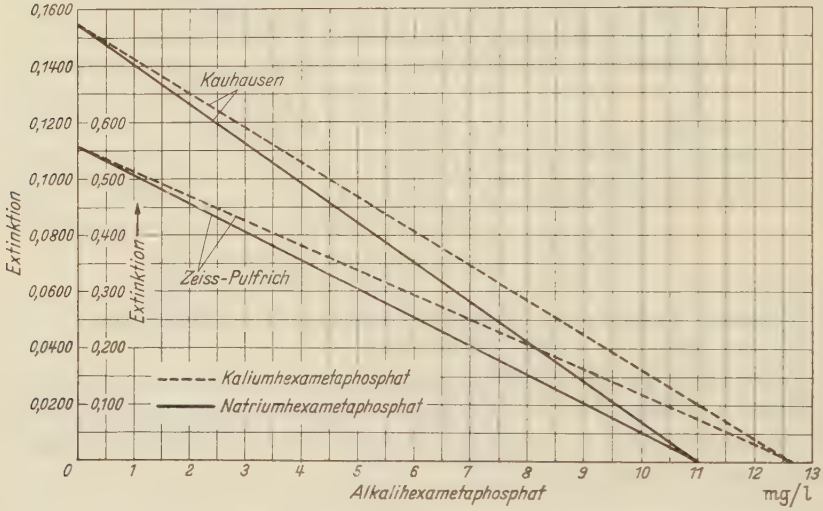


Abb. 3. Eichkurven für die Alkalihexametaphosphate. Zeiss-Pulfrich-Photometer, d = 5 cm, Filter S 50. Kauhausen-Photozellencolorimeter, d = 3 cm, Filter Vg 9 (grün).

Photometer betrug die Schichtdicke 5 cm bei einem Grünfilter Typ S 50 und im lichtelektrischen Photometer 3 cm bei einem Grünfilter VG 9. Die erhaltenen Eichkurven für Natrium- und Kaliumhexametaphosphat sind in Abb. 3 zusammengestellt.

Bestimmung.

Zu 100 ml der zu prüfenden neutralisierten Lösung fügt man 1 ml Eisenstandardlösung, 1 ml verdünnte Salzsäure und 5 ml Kaliumrhodanidlösung. Nach Durchmischen wird die Extinktion der Lösung in einem Photometer ermittelt. Der Hexametaphosphatgehalt wird der Eichkurve entnommen. Bei höheren Metaphosphatgehalten muß die angewandte Probemenge reduziert werden. Die Bestimmung kann in 1—2 min durchgeführt werden.

Genauigkeit des Verfahrens.

Die Nachweisempfindlichkeit der Methode bei Verwendung des lichtelektrischen Photometers der Firma Kauhausen mit stabilisierter Lampenbetriebsspannung konnte mit 0,05 mg/Liter Hexametaphosphat festgelegt werden. Rechnet man diesen Wert in Phosphorpentoxyd um, so erhält man 0,035 mg/Liter P_2O_5 als kleinsten Wert, der mit Hilfe der verwendeten Apparatur beobachtet werden kann.

Die Reproduzierbarkeit der mit Hilfe des Kauhausen-Photometers erhaltenen Analysenwerte wurde für verschiedene Konzentrationen überprüft. In nachfolgender Zahlentafel sind die erhaltenen Werte für drei verschiedene Konzentrationen zusammengefaßt:

Hexametaphosphat.

vorgelegt mg/Liter	ermittelt mg/Liter					
0,85		0,85;	0,85;	0,80;	0,85;	0,75;
4,50		4,45;	4,50;	4,55;	4,50;	4,60;
8,50	8,50;	8,45;	8,55;	8,50;	8,55;	8,40;

Die maximal auftretende Toleranz von $\pm 0{,}1$ mg/Liter ist bei allen Konzentrationen anzutreffen. Bei kleiner werdenden Metaphosphatgehalten wird die prozentuale Genauigkeit geringer.

Bei Verwendung des Zeiss-PULFRICH-Photometers liegt die Grenze des eindeutigen Nachweises bei 0,2 mg/Liter Hexametaphosphat. Die maximal auftretende Toleranz bei Paralleluntersuchungen konnte mit $\pm 0{,}2$ mg/Liter Hexametaphosphat ermittelt werden.

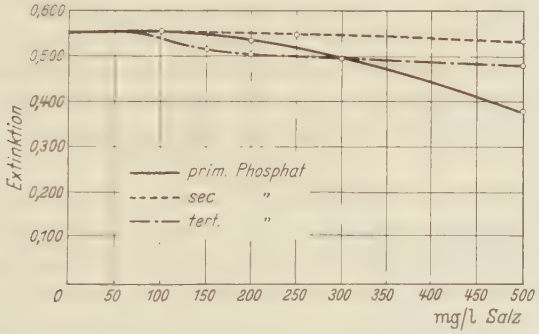


Abb. 4. Einfluß der Orthophosphate auf die Farbintensität der Eisenrhodanidlösung.

Einfluß von Kieselsäure und anderen Phosphatsalzen.

Während bei allen bisher bekannten colorimetrischen Metaphosphatbestimmungsverfahren die Anwesenheit von löslicher Kieselsäure die Werte fraglich werden ließ, wurde bei der oben beschriebenen Methode kein nennenswerter Einfluß von Kieselsäure festgestellt. Ferner wurde der Einfluß von Trimetaphosphat, primärem, sekundärem und tertiärem Orthophosphat sowie von Pyrophosphat auf die Bestimmung überprüft. Natriumtrimetaphosphat reagiert nicht mit dem Eisenrhodanidkomplex. Bei den Orthophosphaten konnte ein merklicher Intensitätsunterschied erst bei höheren Konzentrationen festgestellt werden. Die Grenzkonzentrationen (Abb. 4) betragen für primäres Phosphat 150 mg/Liter, für sekundäres Salz 200 mg Liter und für tertiäres Phosphat 75 mg/Liter.

Geringe Mengen von Pyrophosphat reagieren mit Eisenrhodanid und stören den exakten Nachweis des Alkalihexametaphosphates. Die in Abb. 5 dargestellte Abhängigkeit der Farbintensität des Eisenrhodanidkomplexes von der Konzentration des zugesetzten Pyrophosphates gehorcht *nicht* dem Lambert-Beerschen Gesetz.

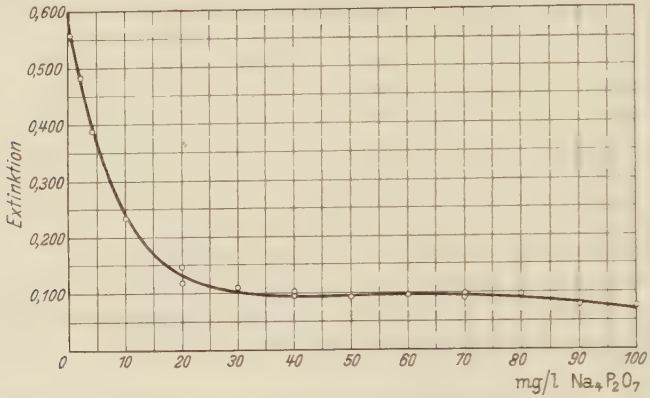


Abb. 5. Eichkurve für Natriumpyrophosphat. Zeiss-Pulfrich-Photometer d = 5 cm, Filter S 50.

In den von uns untersuchten Lösungen lagen nur geringe Mengen von primärem Orthophosphat neben Hexametaphosphat vor, so daß die Bestimmungen einwandfrei durchgeführt werden konnten.

Zusammenfassung.

Es wird eine Bestimmungsmethode für Hexametaphosphat in wäßriger Lösung beschrieben, die auf der Entfärbung von Eisen(III)rhodanidlösung durch Hexametaphosphat beruht. Der Entfärbungsgrad wird photometrisch festgestellt. Das Verfahren ist besonders für kleine Hexametaphosphatkonzentrationen geeignet. Kieselsäure beeinflußt die Bestimmung nicht merklich. Orthophosphate stören erst, wenn sie in höheren Konzentrationen zugegen sind. In Anwesenheit von Pyrophosphaten ist das Verfahren nicht anwendbar.

Literatur.

[1] Weinland, R. F., u. F. Ensgraber: Z. anorg. allg. Chemie **84**, 349 (1913). — [2] Kortüm, G., M. Kortüm-Seiler u. B. Finckh: Die Chemie **58**, 37 (1945). — [3] Dewald, W., u. H. Schmidt: Diese Z. **134**, 86 (1951).

Dr. Hans W. Thoenes, Laboratorium des Technischen Überwachungs-Vereins Essen, Herkulesstr. 1—5.

Aus dem Hauptlaboratorium der Spinnfaser Aktiengesellschaft, Kassel.

Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft.

Von

W. Sonnenschein und K. Schäfer.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 7. Mai 1953.)

Es wird eine einfache, schnelle und sehr empfindliche extinktiometrische Methode beschrieben, die es gestattet, in einem Arbeitsgang mit Hilfe einer besonders konstruierten Absorptionsapparatur kleinste Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft zu bestimmen. Das Prinzip der Methode ist nicht neu. Der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs liegt die Überführung in Methylenblau[1] zugrunde, die bis heute noch die empfindlichste Reaktion auf Schwefelwasserstoff darstellt. Schwefelkohlenstoff wird mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat zu gelbbraun gefärbtem Kupfer(II)-diäthyldithiocarbaminat umgesetzt[2].

Die beschriebene Methode besitzt gegenüber den bisher veröffentlichten Verfahren eine größere Empfindlichkeit bei mindestens gleicher Genauigkeit und Schnelligkeit. Die Steigerung der Empfindlichkeit gelang bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. 1. dadurch, daß an Stelle der üblicherweise zur Herstellung der Eichlösungen verwendeten stark verdünnten Na_2S-Lösung eine kolloidale Zinksulfidlösung angewandt wurde, da sich gezeigt hatte, daß verdünnte Na_2S-Lösungen trotz Zusatzes von Glycerin ihren Wirkungswert ändern, 2. dadurch, daß das Volumen der Reaktionsflüssigkeit vermindert wurde.

Bei der Schwefelkohlenstoffbestimmung wird die Steigerung der Empfindlichkeit durch Verringerung des Volumens der Reaktionsflüssigkeit und Verwendung von Mikroküvetten mit 2 ml Fassungsvermögen und 5 cm Schichtdicke erreicht.

Die Methode gestattet, in 1 l Luft noch Schwefelwasserstoffkonzentrationen bis zu 0,1 mg/m³ und Schwefelkohlenstoffkonzentrationen bis zu 0,6 mg/m³ herunter zu bestimmen. Demnach können sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, wie sie z. B. in Schalträumen oder in der Umgebung H_2S und CS_2 herstellender oder verarbeitender Betriebe vorkommen, schnell erfaßt werden. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren aber dort, wo es darauf ankommt, H_2S und CS_2 in kleinen Luftmengen zu bestimmen, wie es z. B. bei Begasungsversuchen an Tieren in kleinen abgeschlossenen Räumen erforderlich sein kann.

Methode.

Bei der Durchführung der Bestimmung wird die Luft mittels eines 1 l-Aspirators durch zwei hintereinander geschaltete Absorptionsvorlagen gesaugt, von denen die erste zur Absorption des Schwefelwasserstoffs mit einer Zinkacetatlösung und die zweite zur Absorption von

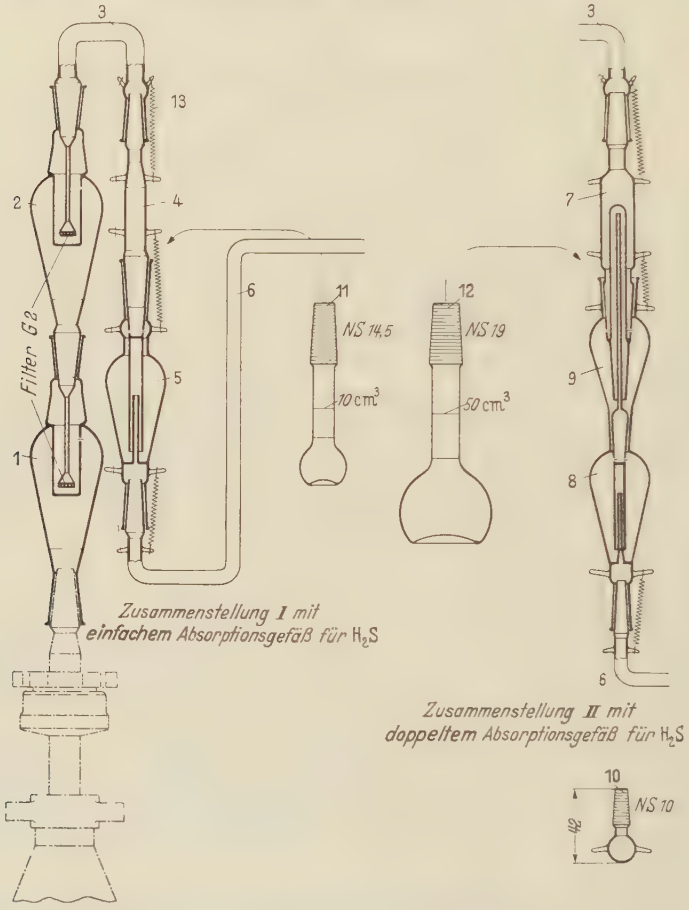


Abb. 1. Absorptionsapparatur zur Mikrobestimmung von H_2S und CS_2 in der Luft.

Schwefelkohlenstoff mit der Reaktionslösung für CS_2 beschickt ist. Nach beendeter Absorption wird das aus H_2S und Zinkacetat gebildete ZnS in Methylenblau umgesetzt, während der Umsatz des CS_2 mit dem Reagens schon während der Absorption stattfindet.

Die Extinktionen der durch H_2S bzw. CS_2 gefärbten Absorptionslösungen werden mit dem Leitz-Horizontal-Kompensationsphotometer

(Leifo) gemessen. Das Absorptionsmaximum des gebildeten Methylenblaus im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegt nach Messungen mit dem Spektralphotometer von Zeiß-Opton bei 6700 Å. Aus dem dem Leitz-Photometer beigegebenen Filtersatz erwies sich daher das Filter 620 als das geeignetste. Sämtliche Bestimmungen zur Aufstellung der Eichlinien wurden unter Verwendung dieses Filters ausgeführt.

Die durch Schwefelkohlenstoff gefärbte Absorptionslösung besitzt bei 4300 Å ein Absorptionsmaximum, welches ebenfalls mit dem Spektralphotometer von Zeiß-Opton ermittelt wurde. Für unsere Arbeiten stand uns ein Filter mit maximaler Durchlässigkeit bei 4360 Å zur Verfügung. Mit diesem Filter wurden unter Verwendung einer Quecksilberdampflampe die Extinktionen, die zur Aufstellung der Eichlinien dienten, gemessen.

Die o. a. Empfindlichkeit dieser Methode bezieht sich nur auf die Verwendung des Leitz-Horizontal-Kompensationsphotometers und der angeführten Filter. Es wird zweifellos möglich sein, mit einem Spektralphotometer mit elektrischer Anzeige nach der Substitutionsmethode, bei dem der subjektive Meßfehler ausgeschaltet werden kann, sowie bei Verwendung von strengen Filtern im Bereich der erwähnten Absorptionsmaxima bzw. selektiver Einstellung des Spektralphotometers bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima die Empfindlichkeit der Methode wie auch deren Genauigkeit noch zu erhöhen.

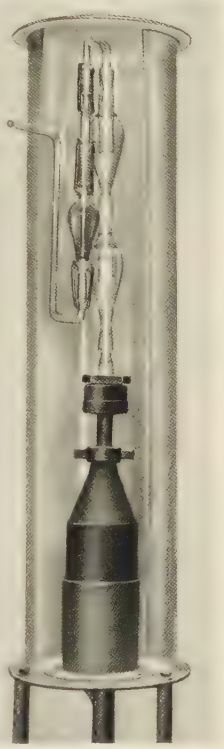


Abb. 2. Apparat zur Mikrobestimmung von H_2S und CS_2 in der Luft (Gesamtansicht).

Apparatur.

Die Apparatur besteht aus einem Metallaspirator von 1 l Inhalt und einem mehrteiligen Glasaufsatz, welcher die Absorptionsgefäße für Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff enthält (vgl. Abb. 1 u. 2).

Die Absorptionsapparatur ist so konstruiert, daß sämtliche Teile einschließlich des Verbindungsstückes zum Aspirator durch Normalschliffe miteinander verbunden sind. Dadurch wird gewährleistet, daß Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nur mit Glas in Berührung kommen.

Die Notwendigkeit der Vermeidung von Gummi bei solch geringen Mengen ergibt sich aus der Tatsache, daß bei Verwendung von Gummischlauchverbindungen bei Schwefelwasserstoff ein Verlust bis zu 50% auftreten kann. Die Empfindlichkeit des Gummis gegenüber Schwefelkohlenstoff ist bekannt. —

Die Absorptionsgefäße für Schwefelwasserstoff sind aus Braunglas gefertigt, was unbedingt erforderlich ist, weil dadurch vermieden wird, daß für die Dauer

der Probenahme, die etwa $^1/_2$ Std beträgt, das aus H_2S und Zinkacetat gebildete Zinksulfid der Lichteinwirkung ausgesetzt wird.

Die Absorptionsgefäße für Schwefelkohlenstoff enthalten zur besseren Verteilung des Gases in der Absorptionsflüssigkeit Mikrofritten G 2.

Die Anwendung von Fritten bei der H_2S-Absorption ist wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit nicht erforderlich.

Je zwei aufeinander folgende Absorptionsgefäße für Schwefelwasserstoff und für Schwefelkohlenstoff sind übereinander angeordnet. Hierdurch wird Raum gespart, und die Apparatur wird bruchsicherer.

Für die Absorption von Schwefelwasserstoff kann je nach der zu erwartenden H_2S-Konzentration ein einteiliges oder ein zweiteiliges Absorptionsgefäß verwendet werden. Bei beiden ist vorgesehen, daß nach beendeter Probenahme die Methylenblaureaktion sich in den Absorptionsgefäßen selbst vollzieht. Dies ist bei der Erfassung von H_2S-Mengen bis herab zu 0,1 μg unbedingt notwendig, denn nur so können Verluste beim Überspülen in ein anderes Gefäß — Hängenbleiben von ZnS-Niederschlägen an den Gefäß- und in den Rohrwandungen — vermieden werden.

Der Metallaspirator mit der aufgesetzten Absorptionsapparatur sitzt fest in einem Tragegestell aus Leichtmetall und wird zum Schutz von einem Plexiglasmantel umgeben (Abb. 2).

Standardlösungen und Eichlinien.

I. Schwefelwasserstoff. Zunächst versuchten wir, wie bisher üblich, Natriumsulfidlösungen als Standardlösungen anzuwenden. Sie wurden durch Verdünnen einer stärkeren $Na_2S \cdot 9\,H_2O$-Lösung unter Zusatz von Glycerin als Antioxydans hergestellt. Nach der Umsetzung zu Methylenblau wurden die Extinktionen gemessen. Wie aber Tab. 1 zeigt, weichen selbst die in derselben Lösung unmittelbar nacheinander gemessenen Extinktionsmodulwerte mehr oder weniger voneinander ab; zwischen Sulfidmenge und Extinktionsmodul herrscht keine Proportionalität; die Werte für 10 μg H_2S liegen sogar niedriger als die für 8 μg H_2S.

Tabelle 1.

μg H_2S	Extinktionsmodul		
0,5	0,0288	0,0252	0,0236
1	0,0448	0,0444	0,0426
2	0,0812	0,0818	0,0806
4	0,1448	0,1496	0,0874
8	0,2456	0,1804	0,2474
10	0,2170	0,2070	0,2373

Tab. 2 zeigt, daß der Sulfidgehalt der verdünnten Na_2S-Lösung im Laufe von 4 Std fast auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes sinkt.

Wir sind daher dazu übergegangen, aus der stärkeren Natriumsulfidlösung (etwa 5 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ in 1000 ml H_2O mit Zusatz von 100 ml Glycerin als Antioxydans), deren Gehalt jodometrisch genau ermittelt wurde, durch Verdünnung eines aliquoten Teiles mit ausgekochtem destilliertem Wasser, Zusatz von 10 ml Glycerin und Hinzufügen einer

Zinkacetatlösung und Gelatine eine kolloidale Lösung von Zinksulfid herzustellen, die, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt wurde, lange Zeit beständig blieb. Die Lösung wurde in einem Braunglasmeßkolben angesetzt und auch aus einer Braunglasbürette abgemessen.

Tabelle 2.

Zusatz der Na_2S-Lösung	sofort	nach 1 Std	nach 2 Std	nach 3 Std	nach 4 Std
Extinktionsmodul . . .	0,1876	0,1626	0,1338	0,1172	0,0996
(Doppelbestimmungen) .	0,1876	0,1616	0,1296	0,1112	0,0928

Herstellung der kolloidalen ZnS-Lösung. In einem 500 ml-Braunglasmeßkolben versetzte man 250 ml einer 1%igen Zinkacetatlösung mit 140 ml einer frisch hergestellten Gelatinelösung (0,5 g in 1000 ml destilliertem Wasser gelöst) und anschließend mit 100 ml einer ebenfalls frisch bereiteten Na_2S-Lösung, die soviel $Na_2S \cdot 9H_2O$ enthielt, wie 2500 μg H_2S entsprechen. Die Lösung wurde auf 500 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung entsprach dann 5 μg H_2S.

Blindlösung. Um bei allen Eichlösungen gleiche Konzentration an Reagenzien zu haben, wurde von einer Blindlösung jeweils soviel in 10 ml Meßkölbchen gegeben, daß sie zusammen mit der kolloidalen ZnS-Lösung bei jeder Eichlösung 5ml ergab.

Die Blindlösung wurde hergestellt aus 250 ml 1%iger Zinkacetatlösung und 140 ml Gelatinelösung, die mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt wurden.

Eichkurve. Es wurde zunächst in mit Glasschliffstopfen versehenen 10 ml-Meßkölbchen folgende Reihe zur Aufstellung einer Eichkurve hergestellt:

μg H_2S	0,5	1	2	4	8	10	16
ml kolloid. ZnS-Lösung . .	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	2,0	3,2
ml Blindlösung	4,9	4,8	4,6	4,2	3,4	3,0	1,8

Hierbei wurde so verfahren, daß in jeweils ein 10 ml-Meßkölbchen zuerst die Blindlösung aus einer Bürette einfließen gelassen wurde. Hierauf wurde die kolloidale ZnS-Lösung aus einer Mikrobürette aus Braunglas hinzugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die zu einer Capillare ausgezogene Hahnspitze in die Flüssigkeit im Meßkölbchen eintauchte. Anschließend wurden *sofort* 0,5 ml einer frisch angesetzten 0,1%igen Lösung von Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid in 18%iger Salzsäure zugegeben. Das Ganze wurde etwa $^1/_4$ min kräftig geschüttelt. Hierauf pipettierte man 0,1 ml einer 0,5%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 4%iger Salzsäure hinzu und schüttelte nochmal $^1/_2$ min.

Die Meßkölbchen blieben bei Zimmertemperatur (25° C) eine halbe Stunde stehen, dann wurde mit destilliertem Wasser aufgefüllt, nochmals kurz durchgemischt und die entstandene Methylenblaulösung im Leitz-Photometer unter Vorschalten des Filters 620 gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung photometriert.

Es ergaben sich folgende, bei neuen Ansätzen jedesmal wieder gut reproduzierbare Werte [Tab. 3 und Abb. 3 (S. 20)].

Tabelle 3.

μg H_2S	0,5	1	2	4	8	10	16
Extinktionsmodul	0,0252	0,0486	0,0968	0,1938	0,3898	0,3858	0,4772
(Doppelbestimmungen) .	0,0236	0,0468	0,0968	0,1926	0,3858	0,4112	0,4772

Man erkennt, daß 1. die Extinktionen bei Doppelbestimmungen gut übereinstimmen, 2. eine lineare Abhängigkeit zwischen H_2S-Gehalt und Extinktion bis zu einer Konzentration von 8 μg H_2S in 10 ml Lösung besteht.

Die Werte über 8 μg weichen stark von der Geraden ab. Dies wurde durch weitere Versuche immer wieder bestätigt.

Wir setzten daher für H_2S-Mengen über 8 μg eine Reihe von Vergleichslösungen in 50 ml-Meßkolben an und verfuhren in allem dabei so

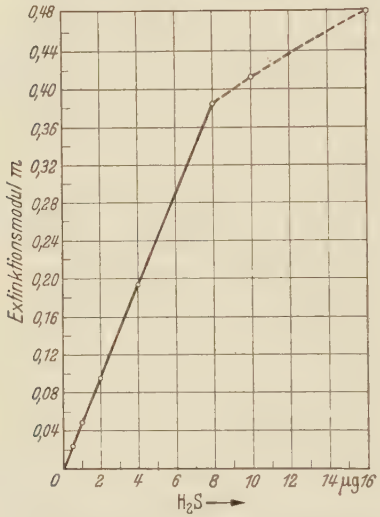


Abb. 3. Standardkurve für die Mikro-H_2S-Bestimmung (10 ml-Ansatz).

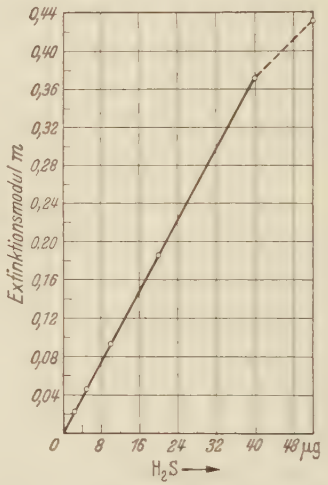


Abb. 4. Standardkurve für die Mikro-H_2S-Bestimmung (50 ml-Ansatz).

wie bei den Ansätzen in den 10 ml-Meßkölbchen, nur daß jeweils das 5fache der kolloidalen ZnS-Lösung, der Blindlösung, der Dimethyl-p-phenylendiaminlösung und der $FeCl_3$-Lösung angewendet wurde. Die Meßkolben blieben wiederum $^1/_2$ Std bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösungen wurden nach dieser Zeit photometriert.

Aus Tab. 4 und Abb. 4 ist ersichtlich, daß bis zu einer Konzentration von 40 μg in 50 ml Lösung wiederum strenge Proportionalität zwischen H_2S-Konzentration und Extinktion besteht. Die erhaltenen Werte stimmten immer gut überein und waren gut reproduzierbar.

Tabelle 4.

μg H_2S	2,5	5	10	20	40	50	100
Extinktionsmodul	0,0234	0,0460	0,0926	0,1862	0,3730	0,4280	0,4940
(Doppelbestimmungen)	0,0234	0,0464	0,0932	0,1852	0,3730	0,4280	0,4980

Bei Konzentrationen über 40 μg weichen die Werte jedoch wieder stark von der Geraden ab. Weil diese Arbeit sich nur auf die Bestimmung kleinster Mengen von H_2S und CS_2 beschränken soll, wurde auf weitere Ansätze in größeren Volumina, die zweifellos bei sinngemäßer Durchführung jede andere H_2S-Konzentration zu erfassen gestatteten, verzichtet.

Da es bei Luftanalysen meist von Interesse ist, die Ergebnisse sobald wie möglich zu erhalten, wurde untersucht, ob die Zeit von $^1/_2$ Std zur vollständigen Entwicklung des Methylenblaus ausreichend ist. Zu diesem Zweck wurden H_2S-Konzentrationen von 2, 8 und 40 μg angewendet und in der o. a. Weise zu Methylenblau umgesetzt. Von jeder dieser Konzentrationen wurden in 50 ml-Meßkolben 3 Ansätze gemacht, die nach $^1/_2$, 1 und 2 Std photometriert wurden. Wie Tab. 5 zeigt, sind die Extinktionen in allen 3 Zeiträumen praktisch gleich.

Tabelle 5.

μg H_2S		2	8	40
Extinktionsmodul nach	$^1/_2$ Std	0,0185	0,0940	0,3730
	1 Std	0,0185	0,0940	0,3730
	2 Std	0,0179	0,0934	0,3730

Die Empfindlichkeit dieser Schwefelwasserstoffbestimmungsmethode ist so groß, daß noch 0,1 μg H_2S erfaßt werden kann, wenn die Methylenblaureaktion in 10 ml-Meßkolben vollzogen wird. Der Extinktionsmodul beträgt dann 0,0050 und der bei einer Schichtdicke von 5 cm mit dem Leitz-Photometer abgelesene Winkelwert 43,4°.

II. Schwefelkohlenstoff. Bei der Aufstellung der Eichkurven für Schwefelkohlenstoff wurde folgendermaßen verfahren:

a) CS_2-Standardlösung: In einen 100 ml-Meßkolben, der etwa zu einem Viertel mit 96%igem Äthylalkohol gefüllt war, wurde 1 Tropfen redestillierter analysenreiner Schwefelkohlenstoff (Merck) auf 0,0001 g genau eingewogen. Dann wurde mit Äthylalkohol bei 20° C zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 25 ml mit 96%igem Äthylalkohol in einem Meßkolben auf 250 ml verdünnt.

b) CS_2-Absorptionslösung: Für die Herstellung der Absorptionslösung für CS_2 nach Viles[3] wurden 0,05 g Kupferacetat in ein paar Tropfen destilliertem Wasser gelöst, mit 96%igem Äthylalkohol in einen 1000 ml Meßkolben übergespült, 1 ml Diäthylamin und 20 ml techn. Triäthanolamin hinzugegeben und das Ganze mit 96%igem Äthylalkohol bis zur Marke aufgefüllt. — Diese Lösung ist lange Zeit haltbar.

Die *verdünnte* alkoholische Schwefelkohlenstofflösung wurde aus einer Mikrobürette mit zur Capillare ausgezogener Hahnspitze zu 5 ml CS_2-Absorptionslösung in 10 ml Meßkölbchen gegeben, wobei die Hahnspitze in die Absorptionslösung eintauchte. Da bei der Probenahme nur 2,5 ml Absorptionslösung für CS_2 angewandt werden, wurde in die 10 ml Meßkölbchen so viel alkoholische CS_2-Standardlösung gegeben, daß die gewünschte CS_2-Menge in 2,5 ml enthalten war. Die Meßkölbchen wurden schließlich mit Absorptionslösung bis zur Marke aufgefüllt.

Folgende Reihen von Eichlösungen wurden hergestellt, wobei die zugefügte CS_2-Menge sich jeweils aus dem Gewicht des bei der Standardlösung angewendeten Tropfens CS_2 errechnete:

Bei einer Einwaage von 21,1 mg CS_2 in 100 ml Alkohol:

μg CS_2 in 2,5 ml	5,27	10,54	21,08
ml zugefügte verd. alkohol. CS_2-Lösung	1,00	2,00	4,00

Bei einer Einwaage von 21,8 mg CS_2 in 100 ml Alkohol:

μg CS_2 in 2,5 ml	5,45	10,90	21,80
ml zugefügte verd. alkohol. CS_2-Lösung	1,00	2,00	4,00

Eine halbe Stunde nach dem Ansatz der Eichlösungen wurde unter Verwendung des Filters 436 und UV-Licht photometriert.

Nachstehende Werte für die Extinktionen wurden erhalten (Tab. 6 und Abb. 5):

Tabelle 6.

CS_2 in μg in 2,5 ml	5,27	5,45	10,54	10,90	21,08	21,80
Extinktionsmodul	0,1118 0,1112	0,1312	0,2680 0,2700	0,2890	0,5890 0,5890	0,6185

Tab. 6 und Abb. 5 (Standardkurve A) zeigen, daß zwischen CS_2-Gehalt und Extinktion strenge Proportionalität besteht.

Die bei späteren Ansätzen von Eichlösungen (Neueinwaagen von CS_2 usw.) erhaltenen Werte stimmten mit der Eichlinie immer wieder überein und waren jederzeit reproduzierbar.

Die Extinktionen der Lösungen bis zu einer CS_2-Konzentration von 10 μg in 2,5 ml wurden in 2 ml fassenden Mikroküvetten der Firma Leitz, Wetzlar, mit einer Schichtdicke von 5 cm gemessen. Bei Konzentrationen über 10 μg in 2,5 ml mußten wegen der starken Färbungen der Lösungen Küvetten mit geringerer Schichtdicke verwendet werden, oder die Lösungen wurden verdünnt und dann photometriert.

Standardkurve B in Abb. 5 und Tab. 7 geben die Extinktionsmodulwerte der von 2,5 auf 10 ml verdünnten Lösungen wieder.

Tabelle 7.

CS_2 in μg in 2,5 ml . . .	5,27	10,55	21,10	42,20
Extinktionsmodul . . .	0,0360	0,0700	0,1524	0,3054

Wie zu erwarten war, ist das Verhältnis der Steigungen der Standardkurven A (unverdünnt) und B (1:4 verdünnt) 4:1.

Wie Abb. 5 zeigt, gehen die Standardkurven A und B bei ihrer Verlängerung nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Wir haben daher den unteren Teil der Standardkurve A bis auf 0,623 μg CS_2 in 2,5 ml durch einen neuen Ansatz näher untersucht und dabei festgestellt, daß der untere Teil der Standardkurve zwischen 0,623 μg und 5 μg keine Gerade mehr bildet, sondern eine Kurve, die wahrscheinlich durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht (Tab. 8 und Abb. 6).

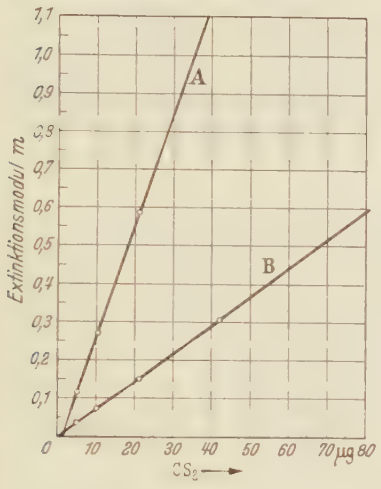


Abb. 5.

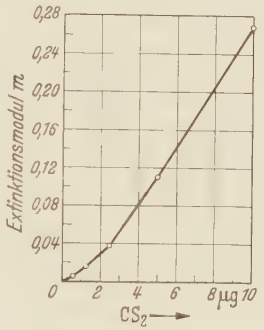


Abb. 6.

Abb. 5. Eichkurven für eine photometr. Mikro-CS_2-Bestimmung. *A* Standardkurve für 2,5 ml Absorptionslösung. *B* Standardkurve der von 2,5 ml auf 10 ml verdünnten Absorptionslösung. Das Verhältnis der Steigungen der Kurven ist 1 : 4.

Abb. 6. Eichkurve für kleine CS_2-Gehalte.

Für eine CS_2-Konzentration von 0,623 μg in 2,5 ml, das ist 0,25 μg je ml Absorptionsflüssigkeit, wurde mit dem Leitz-Photometer bei Verwendung einer Mikroküvette mit 5 cm Schichtdicke ein Winkelwert von 43,3 abgelesen. Dies entspricht einem Extinktionsmodul von 0,0054. Mit dieser Konzentration dürfte die Empfindlichkeitsgrenze der Methode erreicht sein.

Tabelle 8.

CS_2 in μg in 2,5 ml . . .	0,623	1,246	2,492	4,984	9,968
Extinktionsmodul	0,0054	0,0162	0,0382	0,1104	0,2680
	0,0050	0,0158	0,0372	0,1104	0,2660

Ausführung der Luftanalyse.

Der 1 l-Aspirator, dessen Inhalt durch mehrere Versuche auf 0,01 l genau bestimmt worden ist, wird mit Wasser gefüllt. Durch Zusatz von einer Spatelspitze Nekal oder einem anderen die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzenden Mittel wird ein gleichmäßiges Auslaufen des Aspirator erreicht.

Auf den Schlauchhahn am unteren Ende des Aspirators wird ein bis etwa 15 cm über den Boden hängender Gummischlauch gezogen, in dem sich unten eine Glasdüse befindet, deren Öffnung so bemessen sein muß, daß der Inhalt des Aspirators

bei aufgesetzter und mit Absorptionsflüssigkeit gefüllter Absorptionsapparatur in 30 min ausläuft.

Nach dem Füllen des Aspirators wird die Absorptionsapparatur beschickt. Hierfür werden folgende Reagenzien benötigt:

a) Gelatinelösung: 0,5 g reine Gelatine (Merck) werden bei 50° C in destilliertem Wasser gelöst und in einem Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Lösung muß innerhalb von 3 Tagen verwendet werden.

b) Zinkacetatlösung: Man löst 2,5 g Zinkacetat (p. a.), $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, in 250 ml destilliertem Wasser, fügt 140 ml Gelatinelösung a) zu und füllt das Ganze in einem Meßkolben auf 500 ml auf. Diese Lösung soll nicht älter als 3 Tage sein.

c) Dimethyl-p-phenylendiaminlösung: 0,1 g Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid (p. a.) werden mit 18%iger Salzsäure zu 100 ml gelöst.

d) Eisenchloridlösung: 0,5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ werden mit 4%iger Salzsäure zu 100 ml gelöst.

e) Reaktionslösung für Schwefelkohlenstoff: Man löst 0,05 g Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, in einigen Tropfen destilliertem Wasser, spült mit etwas 96%igem Äthylalkohol in einen 1000 ml Meßkolben, gibt 1 ml Diäthylamin (Merck) und 20 ml techn. Triäthanolamin (Merck) zu und füllt das Ganze mit 96%igem Äthylalkohol auf 1000 ml auf. Diese Lösung ist lange Zeit haltbar.

In die Gefäße 1 und 2 der Absorptionsapparatur werden je 1,25 ml Reaktionslösung e) für CS_2 und in das Absorptionsgefäß 5 aus Braunglas 5 ml Zinkacetatlösung b) pipettiert. Ist eine größere Konzentration an H_2S als 8 mg/m³ zu erwarten, so wird an Stelle des einfachen Absorptionsgefäßes 5 das doppelte Absorptionsgefäß 9 verwendet. In beide Teile des Gefäßes 9 werden dann je 5 ml Zinkacetatlösung b) pipettiert. —

Nach beendeter Probenahme, die 30 min dauern soll, wird die Absorptionsapparatur vom Verbindungsstück des Aspirators abgenommen; die einzelnen durch Schliff miteinander verbundenen Absorptionsgefäße werden voneinander getrennt.

Die Entwicklung der Methylenblaureaktion zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs erfolgt in dem einfachen Absorptionsgefäß 5 bzw. in dem doppelten Absorptionsgefäß 9 selbst, wobei so verfahren wird, wie es bei der Herstellung der Eichlösungen beschrieben wurde. Als Verschlüsse für das Absorptionsgefäß 5 dienen der 10 ml-Meßkolben 11 und der Schliffstopfen 10. Bei Verwendung des doppelten Absorptionsgefäßes 9 wird dieses mit dem 50 ml-Meßkolben 12 und dem Schliffstopfen 10 verschlossen.

Nach beendeter Umsetzung des gebildeten Zinksulfids zu Methylenblau wird der betreffende Meßkolben zur Marke aufgefüllt und die Methylenblaulösung wie unter Eichlösungen beschrieben photometriert.

Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs werden die Absorptionslösungen aus den Absorptionsgefäßen 1 und 2 zusammengegossen und in eine Mikroküvette von 2 ml Inhalt und 5 cm Schichtdicke gefüllt. Bei zu starker Färbung wird die CS_2-Absorptionslösung auf 10 ml verdünnt und wie beschrieben photometriert.

Aus den erhaltenen Extinktionen wird gemäß der Eichlinien der Gehalt an Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff ermittelt.

Die Genauigkeit der Methode, bedingt durch den Ablesefehler bei der photometrischen Messung, beträgt bei Verwendung von Küvetten mit 5 cm Schichtdicke für Schwefelwasserstoff im niedrigsten Konzentrationsbereich (0,1 µg in 10 ml Reaktionslösung) $\pm$ 20% und für Schwefelkohlenstoff bei der niedrigsten Konzentration von 0,6 µg in 2,5 ml Reaktionslösung gleichfalls $\pm$ 20%.

Literatur.

[1] Fischer, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2234 (1883). — [2] Vgl. u. a. Th. Callan und J. R. A. Henderson: Analyst (London) **54**, 650 (1929); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — Callan, Th., J. A. R. Henderson und N. Strafford: J. Soc. chem. Ind. **51**, 193 (1932); vgl. diese Z. **94**, 380 (1933). — Tischler, N.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 146 (1932); vgl. diese Z. **97**, 127 (1934). — Morehead, F. F.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **12**, 373 (1940); vgl. diese Z. **123**, 41 (1942). — McKee, R. W.: J. ind. Hyg. Toxicol. **23**, 151 (1941). — Merlevede, E.: „Beitrag zur Physiopathologie des Schwefelkohlenstoffs" (1948); „Toxikologie des Schwefelkohlenstoffs" (1951). — [3] Viles, F. J.: J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 188 (1940).

W. Sonnenschein, Spinnfaser-A.G., Kassel-Bettenhausen, Postfach 23.

Aus dem Gütekontrollaboratorium des Fettchemie und Fewa-Werkes Chemnitz.

Zur Analytik des γ-Hexachlorcyclohexans (HCH).

Von

S. Wolf, C. Münster und E. Sarfert.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 13. Juli 1953.)

Einleitung.

Die auf den ersten Blick reichhaltig erscheinende Auswahl der in der Literatur beschriebenen Methoden, die sich mit der Bestimmung des insecticid wirksamen γ-Isomeren des Hexachlorcyclohexans (HCH) im üblichen Isomerengemisch befassen, schwindet auf ein bescheidenes Maß, wenn es gilt, für Industrielaboratorien brauchbare Methoden auszusuchen.

Unter den angegebenen Verfahren müssen wohl die meisten Laboratorien auf Ultrarot-[3, 9, 10] und Ramanspektroskopie[11, 12] wegen ihres kostspieligen apparativen Aufwandes verzichten. Während anfangs die Ultrarotspektroskopie als die einwandfreieste Methode zur γ-HCH-Bestimmung galt, hat sich neuerdings die Meinung hierüber etwas geändert[29]. Auch die Isotopenmethode[24] wird wegen Mangel an geeignetem Material oftmals ausscheiden müssen. Die Kryoskopie[16, 17] erfordert meistens, abgesehen von Anfechtungen theoretischer Art[30], größere Mengen an reinem γ-HCH. Die Methode eignet sich wohl zur Bestimmung von Hochkonzentraten, ist aber allgemein nicht anwendbar. Die Verteilungschromatographie[18] benötigt eine besonders präparierte Kieselsäure; die Bestimmung selbst ist zeitraubend und dürfte nach den Erfahrungen[30] nicht sehr zuverlässig sein. Auch die Methode der Löslichkeitsbestimmung[19, 20] erscheint unhandlich und benötigt größere Substanzmengen,

wobei über den Genauigkeitsgrad wenig Erfahrung vorliegt. Auf die Glaspulvermethode[25], das dielektrometrische[22] und polarographische Verfahren[13, 14, 15] werden wir im folgenden näher eingehen. Eine Weiterentwicklung der Polarographie ist die elektrolytische Bestimmung[21]. Diese Arbeitsweise wie auch colorimetrische Verfahren[23] befinden sich noch in der Entwicklung, so daß über diese Methoden noch kein umfassendes Urteil gebildet werden kann. Das biologische Verfahren[26, 36, 37] erfordert besondere Hilfsmittel, Einrichtungen und Erfahrungen. Als unabhängig von den physikalisch-chemischen Methoden durchgeführte Kontrolle, gerade der Fertigerzeugnisse, mag die biologische Methode auf jeden Fall wertvoll sein. Die einzige chemische Methode mittels Dehydrochlorierung[27, 28] ist nach eingehenden eigenen Versuchen, die anderenorts ihre Bestätigung fanden, für technische Produkte wegen ihrer Unzuverlässigkeit nicht brauchbar.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Methoden, die einerseits bei dem Stand der heutigen Laboratoriumstechnik fast überall durchführbar sind, andererseits neben der für die Industrie erforderlichen Genauigkeit gewisse Vorteile bieten. Die nachstehend beschriebenen Arbeitsweisen haben sich im Laufe der Zeit bei einer großen Anzahl von Untersuchungen der verschiedensten Produkte bewährt.

Polarographische Methode.

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften der einzelnen HCH-Isomeren, so ist auffällig, daß das γ-Isomere in jeder Weise die anderen überragt, z. B. in bezug auf Dipolmoment, Dampfdruck, Energieinhalt, Reaktionsfähigkeit usw. Da diese Tatsache parallel geht mit einer hervorragenden insecticiden Eigenschaft, bildet sie zugleich eine Möglichkeit zur analytischen Erfassung. Interessant ist auch ein Vergleich der anderen Isomeren miteinander, wobei man bemerkt, daß das β-Isomere infolge seines – allerdings nach der Gegenseite — bevorzugten Baues ebenfalls eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Dazwischen gruppieren sich das α- und δ-Isomere, die untereinander in ihren physikalischen Eigenschaften ähnlich sind. Es liegt die Vermutung nahe, daß sich das ε-Isomere zwischen dem α- und β-Isomeren einreiht.

Infolge der Sonderstellung des γ-Isomeren und der damit verbundenen Aktivität ist es möglich, dieses unter geeigneten Bedingungen an der tropfenden Quecksilberelektrode zu reduzieren, ohne daß eine Beeinflussung durch die anderen HCH-Isomeren eintritt.

$$C_6H_6Cl_6 + 6\ominus \rightarrow C_6H_6 + 6Cl^-{}^{32}.$$

Diese Tatsache wurde von Ingram und Southern[13] sowie Dragt[14] analytisch ausgewertet, nachdem bereits vorher Keller und Mitarb.[2] das Auftreten einer polarographischen Stufe durch HCH bemerkt hatten.

Auch Schwabe und Hasselbach[30] beschrieben eine Methode zur analytischen Erfassung der γ-HCH-Komponenten. Ihnen gelang es außerdem nachzuweisen, daß nicht nur das γ-Isomere an der Quecksilbertropfelektrode reduzierbar ist, sondern auch die δ-, α- und β-Isomeren und aller Voraussicht nach auch das ε-Isomere. Allerdings sind deren Halbstufenpotentiale wesentlich unedler (Tab. 1) und infolge ihres niedrigeren Energieinhaltes geben sie im Vergleich zu γ-HCH nur eine geringe Stufenausbildung. Eine Schwierigkeit trat insofern bei der Anwendung der Polarographie auf, als die technisch anfallenden HCH-Produkte in gewissem Umfange auch Substitutions- und Additionsverbindungen enthalten. Da einige Isomere der Hepta- und Okta-Chlorcyclohexane an der Quecksilbertropfelektrode ebenfalls reduzierbar sind,

Tabelle 1. *Einige physikalische Eigenschaften der HCH-Isomeren.*

	Schmelzpunkt °C	Dipolmoment in $dyn^{1/2} \cdot cm^2$,[31] Lösungsm. Benzol	Dielektrizitätskonstante in dioxanischer Lösung 1,5 g/20 ml	Energieinhalt, relativer Vergleich für $\beta = 1$[32]	Dampfdruck bei 20° C mm Hg[1]	Halbstufenpotential bei 20° C unter den angewandten Bedingungen[32]	Gleichheitstemperatur der Schmelze mit Glaspulver $n_D = 1{,}5101$[25]
γ-HCH	113	2,84	2,514	2,01	0,03	— 1,14 V	171° C
δ-HCH	138,5	2,24	2,400	1,34	0,02	— 1,70 V	157° C
α-HCH	158	2,12	2,388	1,32	0,02	— 1,76 V	151° C
ε-HCH	219	—	—	—	—	—	—
β-HCH	310	0	2,250	1,00	0,005	— 1,97 V	~ 140° C
			Dioxan 2,225				

und zwar bei ähnlichem Halbstufenpotential wie γ-HCH, mußte eine Möglichkeit zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle geschaffen werden. Dragt entwickelte eine rein empirische Methode, um den Fehler der Basisliniemneigung, der von den vor dem γ-HCH reduzierten obigen Verunreinigungen verursacht wird, zu eliminieren. Um eine leichtere und bessere Auswertung zu ermöglichen, benutzten W. Cieleszky und J. Josepovitz[4] Zink als Indicatormetall. Einen anderen Weg schlug Schwabe[30] ein, indem er bei einer Temperatur von 50° C arbeitete, wobei der durch die Verunreinigungen entstandene Kurvenast vorgezogen wird und dadurch eine direkte Ausmessung der γ-HCH-Stufe ohne Kalkulation möglich ist. Zu erwähnen ist außerdem noch die Arbeit von Monnier und Mitarb.[5], welche feststellten, daß γ-HCH bis zu einem p_H-Wert von ungefähr 13 stabil ist, während bereits bei einem p_H-Wert von 11,5 die obigen Verunreinigungen zerstört werden. Die Verf. nehmen die Reduktion bei einem p_H-Wert von 11,5 vor und ermöglichen dadurch eine völlige Ausschaltung der Störungen (siehe auch [29, 33, 34, 35]). Als Leitsalz bei der polarographischen Messung verwenden Ingram und Southern

KJ, Dragt KCl, Schwabe Tetraäthylammoniumjodid bzw. LiCl. Das letzte erscheint besonders günstig, da Li^+ erst bei einem unedleren Potential reduzierbar ist und dadurch ein besseres Erkennen des Grenzstromes der γ-HCH-Stufe ermöglicht. Die Auswertung kann einerseits mit einer Eichkurve vorgenommen werden, wobei Vorraussetzung ist, daß bei jeder Messung und Eichung ein und dieselbe konstante Temperatur eingehalten wird. Andererseits kann man auch mit einem Eichzusatz einer Rein-γ-Lösung arbeiten, indem man ihre Stufenhöhe mit der Stufenhöhe, welche durch die zu untersuchende Lösung hervorgerufen wird, vergleicht. Dieses setzt lediglich eine im Verlauf der Messung gleichbleibende, aber beliebige Temperatur voraus. Wichtig ist, daß die erste Stufe, hervorgerufen durch Zusatz an Untersuchungslösung, in keiner Weise vergleichbar ist, sondern stets erst der zweite Zusatz an Untersuchungslösung mit dem Rein-γ-Zusatz stufenmäßig verglichen werden darf (Näheres[30]).

Wir haben mit dieser von Schwabe und Hasselbach[30] angegebenen Methode längere Zeit mit zufriedenstellenden Ergebnissen gearbeitet (Tab. 7). Der Fehler des Verfahrens liegt innerhalb von $\pm 3\%$. Wenn wir dennoch, wie der Verlauf unserer Ausführungen zeigt, das Verfahren modifizierten, dann geschah dies einerseits, um ein Arbeiten bei Zimmertemperatur zu erreichen, welches allgemein eine größere Stabilität bietet, andererseits war uns daran gelegen, ohne Thermostat sowie ohne besonderen Zusatz maximadämpfender Stoffe, wie z. B. Gelatine, auszukommen.

Apparativ ist zur polarographischen γ-HCH-Bestimmung zu bemerken, daß es keinesfalls erforderlich ist, einen Polarographen zu verwenden. Ein sogenanntes Polarometer, welches Handeinstellung erlaubt, ist gegebenenfalls vorzuziehen, da es sich bei der praktischen Ausführung der Bestimmung um die Messung einiger weniger Kurvenpunkte (Fußpunkt und Grenzstrom) handelt. Außerdem sind störende Einflüsse durch die Quecksilbertropfelektrode praktisch ausgeschlossen, da eine Messung in kürzester Zeit beliebig wiederholt werden kann. Bei der kontinuierlichen Aufnahme mittels Polarographen werden diese Störungen registriert. Wir haben die unten aufgeführten Messungen mit einem Polarometer eigener Zusammenstellung ausgeführt, wobei als Spannungsteiler ein Präzisionspotentiometer mit etwa 15 Ohm und als Stromstärkemeßgerät ein Spiegelgalvanometer mit $1 \cdot 10^{-9}$ Amp/Skalenteil kombiniert mit einem Empfindlichkeitsregler (nach Heyrovský) verwendet wurde. Bei der Ablesung wurden grundsätzlich die Spitzen der durch das Tropfen des Quecksilbers bedingten Zacken der Kurve gemessen. Als Meßzelle kam eine solche zur Anwendung, wie sie im Prinzip von Schwabe[32] angegeben wurde. Wir umgaben die Zelle trotzdem mit einem Wassermantel, um Temperaturschwankungen im Raum nicht direkt auf die Meßzelle wirken zu lassen. Eine genaue Temperatureinhaltung des Wassermantels war nicht erforderlich.

Wir benutzten bei unseren Messungen Lösungen folgender Zusammensetzung:

Grundlösung für alkalisches Arbeiten:

1 l 0,1 n LiOH-Lösung in 50%igem unvergälltem Äthanol versetzt mit 140 ml Borsäure (4%ig). p_H-Wert etwa 11,5.

Grundlösung für neutrales Arbeiten:
0,1 n LiCl-Lösung.
(Näheres über die genaue Arbeitsvorschrift und Berechnung siehe bei SCHWABE und HASSELBACH[30].)

Um auch bei Zimmertemperatur ein gutes Erkennen des Grenzstromes zu gewährleisten, wählten wir bei der Zusammensetzung der Grundlösung als Kation ebenfalls Li^+. Das Anion mußte, um auf einen p_H-Wert von etwa 11,5 und eine Pufferwirkung zu kommen, entsprechend angepaßt werden. Als beste Mischung ergab sich LiOH mit einem Zusatz von Borsäure. Bei Verwendung dieser Grundlösung werden die üblicherweise auftretenden Verunreinigungen restlos zerstört, so daß die polarographische Aufnahme bei Zimmertemperatur ohne Störungen möglich

Tabelle 2.

	γ-HCH-Gehalt nach der Methode SCHWABE-HASSELBACH %	γ-HCH-Gehalt nach modifiziertem Verfahren alkalisch %	„Scheinbarer" γ-HCH-Gehalt nach modifiziertem Verfahren neutral %
Roh-HCH 22 (F.L.) . . .	14	14	16
Roh-HCH (OE)	17	17	18
Roh-HCH (FL)	17	17	18
Roh-HCH (Nr. 2)	15	14	14
Roh-HCH (VIS)	16	16	23
Rückstand (FL).	5	6	4
FCP/P 95	33	32	31
Roh-HCH P 79	15	15	15
S 282 (C).	29	28	28
98/II	25	25	27
Lsg. P 79.	18	18	28
γ-Konz. (M)	39	39	39
Roh-HCH P 102	16	16	26
FCP P 100b	28	27	34
FCP P 101b	29	28	36
FCP P 101a	26	26	30

ist. Die Messungen sind unter diesen Umständen weniger empfindlich und mit größerer Genauigkeit durchführbar. Die Fehlerbreite des Verfahrens liegt ebenfalls innerhalb ± 3%. Bei unseren weiteren Untersuchungen haben wir auch eine neutrale Grundlösung (LiCl) zur Anwendung gebracht und bei Zimmertemperatur die Messungen durchgeführt. Der Vergleich dieser Messungen mit denjenigen der alkalischen Grundlösung zeigt recht interessante Einblicke in die Zusammensetzung der jeweiligen Produkte. Fast alle Konzentrate und Anreicherungsprodukte gaben sowohl in neutraler als auch in alkalischer Grundlösung dieselben γ-HCH-Werte (Tab. 7), wonach anzunehmen ist, daß diese keine nennenswerten Verunreinigungen mehr enthalten haben, welche an der Quecksilbertropfelektrode reduzierbar sind. Einige Roh-HCH-Muster (Tab. 2)

zeigten die erwartete Steigerung des „scheinbaren" γ-HCH-Gehaltes in neutraler Grundlösung, was auf entsprechenden Gehalt an Verunreinigungen schließen läßt, während andererseits auch Roh-HCH-Muster zur Untersuchung gelangten, welche praktisch keine reduzierbaren Verunreinigungen enthielten.

Die in Spalte 3 erwähnten Werte des „scheinbaren" γ-HCH-Gehaltes haben keine praktische Bedeutung, sie lassen lediglich in qualitativer Hinsicht durch Vergleich mit den Werten der Spalte 2 einen Schluß auf die Anwesenheit anderer polarographisch reduzierbarer Stoffe zu.

Die Anwendbarkeit des modifizierten Verfahrens mit alkalischer Grundlösung erstreckt sich über den gesamten Konzentrationsbereich, wobei allerdings 5—90% γ-HCH meßtechnisch am günstigsten erscheinen. Bei Produkten, welche weniger als 5% γ-HCH enthalten, ist mit der verwendeten apparativen Anordnung nur eine Angabe von $x > 1\%$ γ-HCH möglich. Andererseits ist auch bei Höchstkonzentraten die polarographische Messung etwas erschwert. In diesem Falle liefert die weiter unten beschriebene dielektrometrische Methode einwandfreie Ergebnisse.

Glaspulver-Methode.

Kofler[25] und unabhängig davon Oehme[22] berichten von einer Möglichkeit der γ-HCH-Bestimmung durch Refraktometrie der Schmelzen. Dieses Verfahren läßt sich nicht mit einem üblichen Refraktometer durchführen, sondern man arbeitet mit einem ausgewählten Glaspulver von bestimmtem Brechungsindex und bestimmt diejenige Temperatur, bei welcher die Schmelze der zu untersuchenden Isomerenmischung den Brechungsindex des eingebetteten Glaspulvers erreicht. Die Möglichkeit ist gegeben durch das Verschwinden der sogenannten Beckeschen Linie, welche vor und nach der Gleichheitstemperatur durch ihre Gegenwart die Verschiedenheit der Brechungsindices erkennbar macht. Es eignet sich hierzu besonders das Glaspulver $n_D = 1.5101$. Zur Durchführung der Bestimmung benutzt man vorteilhafterweise den Mikroheiztisch nach Kofler. Diese Methodik, welche speziell für die Analyse von binären Gemischen angegeben ist[25], wollten wir auf ihre Verwendbarkeit für technische Produkte prüfen, um eine schnelle Kontrollmöglichkeit zu besitzen.

Da sich das ε-Isomere sowieso nur in untergeordnetem Maße im Roh-HCH befindet, ist sein Einfluß in den Konzentraten wohl zu vernachlässigen. Bei den von uns geprüften Mustern war auch der β-HCH-Gehalt der Anreicherungsprodukte unter 3%, bedingt durch die entsprechenden Extraktionsverfahren. Wir konnten also auch den β-HCH-Gehalt bei unseren Betrachtungen unberücksichtigt lassen. Das δ-Isomere beeinträchtigt infolge seiner günstigen Lage zum α-HCH (157°:152° C) und wegen des meist kleinen Quotienten $\%\,\delta/\%\,\alpha$ (s. o.) die Bestimmung nur wenig. Als Eichkurve für die γ-HCH-Bestimmung legten wir infolgedessen die lineare Verbindung der α-γ-HCH-Gleichheitstemperaturen zugrunde, wonach, in Prozenten ausgedrückt, 152° C als 0% γ-HCH und 173° C als 100% γ-HCH erscheinen. Die

lineare Proportionalität haben wir an Hand einer Reihe von Modellmischungen überprüft. Da der Ablesefehler normalerweise 0,5° C beträgt, bedeutet dies etwa ± 3 bis ± 5% Fehler auf γ-HCH berechnet. Aus den in der Tab. 7 aufgeführten Werten ist diese Toleranz gegenüber den polarographischen Werten auch erkennbar. Obwohl es sich bei den angeführten Substanzen um auf verschiedenste Art und Weise dargestellte technische Anreicherungsprodukte handelt, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Dabei betrachtet man das Verfahren nicht als absolute Bestimmung, sondern lediglich als schnelle Kontrollmöglichkeit. Prinzipiell haben wir diese Methodik auch nur im Bereich von 40—100% γ-HCH angewandt. Bei niedrigprozentigen Produkten, wie z. B. Roh-HCH, sind die Einflußmöglichkeiten auch seitens der Substitutionsprodukte zu groß; eine Bestimmung der Gleichheitstemperatur ist daher zum Teil überhaupt nicht möglich.

In bezug auf die Ausführung der Bestimmung verweisen wir auf die ausführliche Anleitung nach Kofler[6].

Die sogenannte Gleichheitstemperatur hat für die einzelnen Isomeren folgende Werte:

Tabelle 3. *Gleichheitstemperaturen.*

	Eigene Messungen	Messungen nach Kofler[25]
γ-HCH	173° C	171° C
δ-HCH	157° C	157° C
α-HCH	152° C	151° C
ε-HCH	Infolge Substanzmangel nicht gemessen.	
β-HCH	Nicht meßbar, geschätzt auf ungefähr 140° C.	

Von jedem Muster wird die Gleichheitstemperatur unter Verwendung neuer Substanz mindestens einmal wiederholt aufgenommen und der gefundene Wert auf der α-γ-HCH-Eichgeraden ausgewertet. Die Bestimmung erfordert eine gewisse Übung und Einarbeitungszeit, hat sich aber bei Serienanalysen bewährt.

Dielektrometrische Methode.

Von Oehme[7] wurde vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß infolge des ausgeprägten Dipolcharakters des γ-Isomeren eine Möglichkeit zur dielektrometrischen γ-HCH-Bestimmung im Isomerengemisch gegeben ist. Er arbeitete in benzolischer Lösung, wobei als Bezugspunkte für die Eichkurve Meßwerte gleichkonzentrierter Lösungen von Proben mit polarographisch bestimmtem Gehalt benutzt wurden. Oehme wies zugleich darauf hin, daß infolge des Vorhandenseins von 5 HCH-Isomeren die jeweilige Verteilung im Nicht-γ-HCH-Anteil („Isomerenhintergrund") ausschlaggebend für die Brauchbarkeit des Meßergebnisses überhaupt ist. Der „Isomerenhintergrund" war auch die Ursache, weshalb man von theoretischen Überlegungen ausgehend, dem Verfahren anfangs mit einer gewissen Skepsis gegenüberstand. Wir haben diese Methodik einer eingehenden Prüfung unterzogen, wobei sich — entgegen gewissen theoretischen Anfechtungen — von der Praxis her günstigere Blickpunkte

ergaben. Des weiteren wollen wir im folgenden die Anwendbarkeit des Verfahrens auf Mischungen von HCH-Isomeren selbst abgrenzen, d. h. also auf Anreicherungsprodukte und Konzentrate, wie sie üblicherweise anfallen. Auf Grund umfangreichen Materials wurde für diese Anwendung eine recht gute Brauchbarkeit festgestellt. Anders ist dies dagegen bei den Rohprodukten, bei denen durch die Vielzahl der anwesenden Komponenten, die sowieso noch nicht im einzelnen aufgeklärt sind, von einer Anwendung der dielektrometrischen Methode abgeraten wird.

Betrachtet man die Dipolmomente der einzelnen HCH-Isomeren (Tab. 1), so fällt auf, daß das β-Isomere infolge seines unpolaren Baues mit einem Dipolmoment von etwa 0 eine Sonderstellung einnimmt. Das γ-Isomere tritt mit einem weit über die anderen Isomeren hinausragenden Dipolmoment von 2,84 hervor. Das α- und das δ-Isomere liegen dazwischen, wobei ihre geringe Differenz zueinander (α-HCH – 2,12, δ-HCH – 2,24) einen analytisch günstigen Umstand bietet. Für das ε-Isomere sind uns keine genauen Meßwerte bekannt. Auf Grund von Überlegungen läßt es sich aber mit einem Dipolmoment zwischen dem β- und α-Isomeren, näher zum β-Isomeren liegend, einordnen. Mißt man die Dielektrizitätskonstanten gleichkonzentrierter Lösungen der einzelnen Isomeren in einem bestimmten Lösungsmittel — eine Messung in Form von festen Substanzen ist unhandlich —, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 4.

ε-Werte von HCH-Isomeren in chlorbenzolischer Lösung 1,2 g 15 ml, gemessen bei 30° C in einer 7-Plattenmeßzelle.

1,2 g/15 ml	ε	$\Delta\varepsilon$*
Monochlorbenzol	5,520	—
Monochlorbenzol + γ-HCH .	5,717	0,197
Monochlorbenzol + δ-HCH .	5,572	0,052
Monochlorbenzol + α-HCH .	5,555	0,035
Monochlorbenzol + β-HCH .	—	—

ε-Werte von HCH-Isomeren in dioxanischer Lösung 1,5 g 20 ml, gemessen bei 30° C in einer 7-Plattenmeßzelle.

1,5 g/20 ml	ε	$\Delta\varepsilon$*
Dioxan	2,225	—
Dioxan + γ-HCH	2,514	0,289
Dioxan + δ-HCH	2,400	0,175
Dioxan + α-HCH	2,388	0,163
Dioxan + β-HCH	2,250	0,025

* $\Delta\varepsilon$ bedeutet die Differenz zwischen dem ε-Wert der Isomerenlösung und dem ε-Wert des Lösungsmittels selbst.

Auch bei diesen Messungen mußte das ε-Isomere infolge von Substanzmangel ausgelassen werden. Es steht aber außer Zweifel, daß es sich, wie oben erwähnt, einfügt. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir das

ε-Isomere unberücksichtigt gelassen, denn bei Betrachtung seines geringen Anteils im Verhältnis zu den anderen Isomeren kann diese Vernachlässigung als kleiner Fehler angesehen werden, der innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode liegt. Durch geeignete Wahl eines Lösungsmittels haben wir auch den Einfluß des β-Isomeren ausschalten können. Es war notwendig, ein Lösungsmittel zu finden, das eine möglichst gute Löslichkeit für α-, δ- und γ-HCH und eine möglichst schlechte für β-HCH aufweist. Da die meisten Agenzien δ- und γ-HCH verhältnismäßig gut lösen, mußte also das Hauptaugenmerk auf das Verhältnis des α- zum β-Isomeren gelegt werden. Das auszuwählende Lösungsmittel sollte niedrigen Dampfdruck aufweisen, um Verdampfungsverluste und eine Geruchsbelästigung auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Um eine gute Meßbarkeit sowie eine geringe Temperaturbeeinflussung zu erreichen, mußte auch die Forderung nach einem Lösungsmittel mit möglichst niedriger Dielektrizitätskonstante erhoben werden.

Tabelle 5. *Eigenschaften einiger für die dielektrometrische Methode geeignet erscheinender Lösungsmittel.*

Lösungsmittel	Löslichkeitsquotient α-HCH:β-HCH bei 20° C errechnet nach Angaben v. RIEMSCHNEIDER[1]	Absolute Löslichkeit von α-HCH bei 20° C in g/100 ml Lösung[1]	Dielektrizitätskonstante bei Zimmertemperatur*	Dampfdruck b. 20° C mm Hg*
Schwefelkohlenstoff .	84,3	5,9	etwa 2,6	etwa 230
Propylendichlorid . .	22,2	7,0	„ 8,9	etwa 44
Chloroform	21 0	6 3	„ 5,2	160
Chlorbenzol	18,5	7,4	„ 5,6	9
Äthylendichlorid . . .	13,1	7,9	„ 10,5	61
Benzol	5,2	9,9	„ 2,28	75
Äthyläther	3,4	6,2	„ 4,33	440

* Angaben entnommen aus: D'ANS-LAX: „Taschenbuch für Chemiker und Physiker", STAUDE: „Physikalisch-chemisches Taschenbuch".

Nach dieser Aufstellung erscheint Schwefelkohlenstoff in bezug auf den Löslichkeitsquotienten α-HCH/β-HCH als sehr günstig. Jedoch dürfte ein Arbeiten mit diesem Lösungsmittel gerade bei Reihenanalysen infolge des hohen Dampfdruckes äußerst lästig sein. Die folgenden drei Lösungsmittel Propylendichlorid, Chloroform und Chlorbenzol haben einen ähnlichen Löslichkeitsquotienten, wobei Chlorbenzol noch die günstigste absolute Löslichkeit für das α-Isomere besitzt. Besonders vorteilhaft ist es aber wegen seines niedrigen Dampfdruckes, der ein einwandfreies Arbeiten ohne Belästigung selbst bei − 30° C zuläßt. Wir haben deshalb dieses Lösungsmittel für sämtliche Untersuchungen in diesem Rahmen verwandt, wobei sich seine gute Brauchbarkeit für die dielektrometrische γ-HCH-Bestimmung erwies. Beim Vorhandensein von β-HCH in

der zu untersuchenden Probe bleibt dieses wegen seiner geringen absoluten Löslichkeit in Chlorbenzol weitestgehend ungelöst. Da wir bei unseren Messungen mit einer Einwaage von 3 g 25 ml Lösungsmittel arbeiten, befänden sich also im Falle eines β-HCH-haltigen Produktes etwa 2% der Substanz als β-HCH in Lösung, da die absolute Löslichkeit für das β-Isomere in Chlorbenzol 0,4 g 100 ml Lösung beträgt[1]. Wir haben den maximalen Einfluß durch das β-Isomere auch noch dadurch festgestellt, daß wir eine β-HCH-gesättigte chlorbenzolische Lösung im Vergleich zum reinen Chlorbenzol gemessen haben. Wir fanden, daß β-HCH-gesättigtes Chlorbenzol um 1,0 Skalenteile niedriger lag als reines Lösungsmittel. In bezug auf 40,0 Skalenteile Differenz bei 0—100% γ-HCH bedeutet das —2,5%, berechnet als γ-HCH. Somit ist der maximal durch gelöstes β-HCH mögliche Einfluß festgelegt; die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode von $\pm 3\%$. Selbstverständlich muß in jedem Falle, indem Substanz in merkbarer Menge beim Lösen in Chlorbenzol unlöslich bleibt, der β-HCH-Gehalt bekannt sein, um durch entsprechende Korrektur den wahren γ-HCH-Gehalt der Substanz ermitteln zu können. Die Feststellung des β-HCH-Gehaltes der Probe kann durch genaue gravimetrische Bestimmung mit Schwefelkohlenstoff erfolgen*. Es hat sich aber herausgestellt, daß bei visuellem Vergleich der ungelösten Anteile der Substanz mit den ungelösten Anteilen von Modellmischungen bekannten β-HCH-Gehaltes ein durchaus brauchbarer Weg gegeben ist, um in kürzester Zeit den β-HCH-Gehalt der zu untersuchenden Probe im erforderlichen Rahmen festzulegen. Zulässig ist diese Vereinfachung, da nur ein Bruchteil (Berechnung s. u.) des Prozentgehaltes an β-Isomeren als Korrektur zum gefundenen γ-HCH-Gehalt addiert werden muß. Hierdurch werden einwandfreie dielektrometrische Bestimmungen auch noch bei Gegenwart von beiläufig 20% β-HCH in der Substanz ermöglicht.

Wie erwähnt, liegen das α- und δ-HCH mit Dipolmomenten und Dielektrizitätskonstanten gleichkonzentrierter Lösungen dicht beieinander. Aus diesem Grund kann man für die Praxis, dafür ist ja die dielektrometrische γ-HCH-Bestimmung nur gedacht, beide als eine Komponente betrachten, wobei wir stets infolge des Verhältnisses α-HCH/δ-HCH auf das α-HCH Bezug nehmen. Wir haben auch hier die Fehlermöglichkeiten

* Bestimmung von β-HCH: Man versetzt ungefähr 1 g Substanz in einem 100 ml-Kölbchen mit Schliffstopfen mit 50 ml β-HCH-gesättigtem Schwefelkohlenstoff und schüttelt bei Zimmertemperatur höchstens 15 min je nach dem β-HCH-Gehalt der Probe. Nun läßt man 20 Std bei Zimmertemperatur stehen, gießt anschließend die Lösung durch einen gewogenen Filtertiegel G 4, spült Kolben und Filtertiegel zweimal mit β-HCH-gesättigtem Schwefelkohlenstoff nach und trocknet beide 2 Std bei 60° C. Die Hauptmenge des β-HCH befindet sich im Kölbchen, ein geringer Teil im Filtertiegel, während die anderen HCH-Isomeren in der abfiltrierten Lösung verblieben sind.

erwogen. Denkt man sich eine Modellmischung von 40% γ-, 30% α- und 30% δ-HCH (das Verhältnis α-/δ-HCH dürfte wohl in der Technik nie unter 1 liegen), so werden bei der Betrachtung von α-/δ-HCH als einer Komponente, und somit bei der Annahme, daß es sich um das pseudobinäre Gemisch von α- und γ-HCH handelt, statt 40% γ-HCH 43% γ-HCH gefunden.

Wir kamen also zu dem Ergebnis, daß wir im vorliegenden Falle unter Verwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel näherungsweise, d. h. in einem für die Technik brauchbaren Rahmen, mit einem Zweistoffgemisch rechnen können, welches sich bekanntermaßen durch eine Messung identifizieren läßt. Das ε-Isomere haben wir dabei vernachlässigt; bei Anwesenheit des β-Isomeren ist eine annähernde Festlegung seines Gehaltes nötig.

Um ein abgerundetes Bild über die Eignung anderer Lösungsmittel außer dem Chlorbenzol zu gewinnen, haben wir des weiteren die ε-Änderungen bestimmt, welche durch Zusatz von HCH-Isomeren bei einigen Lösungsmitteln auftraten. Tab. 6 (S. 36) gibt hierüber Aufschluß.

Es ist zu erkennen, daß mit steigendem ε des Lösungsmittels im allgemeinen auch die Meßbarkeit der ε-Differenzen besser wird, wobei aber wie schon erwähnt, wegen der größeren Beeinflussung durch Temperatur von der Verwendung derartiger Lösungsmittel abzuraten ist.

Für unsere Messungen stand uns analog denen von Oehme ein Dielektrometer der geschilderten Schaltungsart (Näheres[1]) mit magischem Auge als Anzeigevorrichtung zur Verfügung. Das Gerät besitzt eine veränderliche Kapazität von etwa 20 pF bei Kreisplattenschnitt des Drehkondensators. Dadurch ist ein völlig lineares Ansteigen der Kapazität in bezug auf die Skalenteile des Gerätes garantiert. Dieser Umstand ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Wichtigkeit. Infolge der geringen ε-Differenzen, welche hierbei gemessen werden müssen, war die Herstellung besonderer Meßzellen notwendig. Wir arbeiteten mit einer 5- bzw. 7-Plattenmeßzelle*, welche mit einem Inhalt von etwa 13 ml und einer Leerkapazität von ungefähr 10 bzw. etwa 20 pF eine sichere und genaue Messung gewährleisten. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß die Meßzellen sich durchaus noch verbessern lassen, so daß bei wesentlich geringerem Rauminhalt eine kleinere Substanzmenge zu den Messungen benötigt würde. Völlig konstante Meßtemperatur war Voraussetzung, da ja sämtliche Lösungsmittel eine mehr oder minder große Temperaturabhängigkeit des ε-Wertes aufweisen. Zu diesem Zweck ist die Meßzelle mit einem Temperiermantel umgeben, der am Thermostaten angeschlossen ist. Als Meßtemperatur wurde 30° ± 0,05° C gewählt.

Zur schnelleren Temperierung der Flüssigkeit in der Meßzelle wird die Untersuchungslösung vortemperiert (Temperierschrank bzw. Thermostat). Da die Untersuchungsprobe weder Spuren von Feuchtigkeit noch von Lösungsmittel enthalten darf, wird sie über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Durch Anlegen eines Vakuums kann hierbei die Trockenzeit wesentlich verkürzt werden. In vielen Fällen ließen wir die zu messenden Proben über Nacht trocknen, es konnten aber auch nach Schnelltrocknung Messungen bereits nach wesentlich kürzerer Zeit

* Die Meßzellen wurden in den Glastechn. Werkstätten Rudolf Ernst, Waldheim/Sa., hergestellt.

vorgenommen werden, ohne daß noch Feuchtigkeit oder Lösungsmittel den Proben anhafteten. Von einer Beeinflussung durch Verdampfungsverluste an Substanz wurde hierbei nichts bemerkt. In besonders gelagerten Fällen, wo den Produkten größere Mengen Lösungsmittel anhaften, dampft man eine eingewogene Substanzprobe mit etwas destilliertem Wasser auf dem Wasserbad ab und trocknet anschließend etwa 1½ Std bei 100° C. Nach dem Auswägen und der Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes in der Trockensubstanz läßt sich eine Umrechnung auf das Originalprodukt vornehmen. Da es sich bei den zur dielektrometrischen γ-HCH-Bestimmung notwendigen Messungen um sehr geringe ε-Änderungen handelt

Tabelle 6. *ε-Werte von HCH-Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen bei 30° C in einer 5-Plattenmeßzelle.*

Lösungsmittel	ε des Lösungsmittels**	ε nach Isomeren-Zusatz: $+\alpha$ 1,5 g/20 ml	$+\beta$ ***	$+\gamma$ 1,5 g/20 ml	$\Delta\varepsilon$ (Isomeren-haltige Lösung — Lösungsmittel): α	β	γ	$\Delta\varepsilon$ (γ-haltige Lösung — α-haltige Lösung = Meßbreite d. DK-metr. Bestimmung
Dioxan .	2,225	2,388	2,250 (1,5 g/25 ml)	2,514	+ 0,163	+ 0,025	+ 0,289	0,1260
Benzol* .	2,300	2,449	—	2,554	+ 0,149	—	+ 0,254	0,1050
Monochlorbenzol .	5,520	5,561	—	5,706	+ 0,0406	—	+ 0,186	0,1454
m-Toluidin . .	5,850	5,826	5,695 (1,5 g/25 ml)	5,871	— 0,0238	— 0,155	+ 0,0209	0,0447
Butylacetat* .	5,980	6,122	5,801 (1,5 g/25 ml)	6,382	+ 0,1415	— 0,1788	+ 0,402	0,2605
o-Toluidin	6,210	6,180	6,062 (1,5 g/25 ml)	6,313	— 0,0298	— 0,1478	— 0,103	0,1328
Anilin . .	6,780	6,717	6,623 (1,5 g/30 ml)	6,866	— 0,0626	— 0,1565	+ 0,0864	0,1490
Salicylsäurebutylester	7,750	7,796	—	8,030	+ 0,0462	—	+ 0,280	0,2338
Äthylenchlorid .	9,980	9,791	—	10,037	— 0,189	—	+ 0,0566	0,2456
Methylcyclohexanon	11,700	11,536	—	11,960	— 0,164	—	+ 0,260	0,4240
Cyclohexanon	15,460	15,195	14,544	15,684	— 0,265	— 0,916	+ 0,224	0,4890

* Wir haben unter denselben Bedingungen auch das α-Heptachlorcyclohexan (Fp 154—156° C. Chlorgehalt nach Carius — 76,6% Cl) gemessen: 1,5 g/20 ml Benzol ε 2,307 $\Delta\varepsilon$ 0,047; 1,5 g/20 ml Butylacetat ε 6,031 $\Delta\varepsilon$ 0,0506.

** Die angegebenen ε-Werte der Lösungsmittel sind nicht als absolute Werte zu betrachten, sondern nur relativ.

*** Das β-Isomere mußte infolge seiner schlechteren Löslichkeit zum Teil unter anderen Konzentrationsbedingungen gemessen werden.

(30—100% γ-HCH in der Probe entspricht unter den angegebenen Bedingungen 0,171 ε), hat es sich als zweckmäßig erwiesen, nicht Absolutmessungen durchzuführen, sondern Relativmessungen in bezug auf einen Eichpunkt. Dafür könnte beispielsweise der Wert des Rein-γ-HCH in gleichkonzentrierter Lösung im selben Lösungsmittel dienen. Es zeigte sich aber, daß man vorteilhafterweise als Eichpunkt den Meßwert des Lösungsmittels selbst benutzt. Durch diese vor jeder Messung durchgeführte Eichung ist es möglich, Temperatur-, Luftfeuchtigkeits- und sonstige Einflüsse, welche unter Umständen auf das Meßgerät einwirken könnten, bis auf ein Minimum herabzudrücken. Das verwendete Gerät gestattet eine sichere Messung von ± 0,5 Skalenteilen, das sind bei den oben geschilderten Meßzellen ± 0,003 ε, bzw. berechnet auf γ-HCH ± 1,2%.

Ausführung.

1,8 g im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete oder mit destilliertem Wasser abgedampfte Substanz (Isomerengemisch)* wird mit 15 ml destilliertem reinem Chlorbenzol versetzt. Löst sich nicht alles, dann enthält die Substanz entweder mehr als 70% α-HCH (das entspricht weniger als 30% γ-HCH, hierfür wenden wir das Verfahren nicht an) oder es ist β-HCH-haltig. Im letzteren Falle ist eine getrennte Ermittlung des β-HCH-Gehaltes wie angeführt notwendig. Die Korrektur erfolgt nach untenstehender Berechnung. Die klare chlorbenzolische

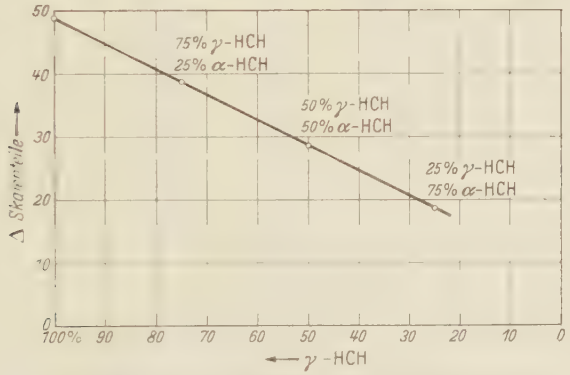


Abb. 1. Eichkurve für dielektrometrische γ-HCH-Bestimmung.

Lösung, bei Anwesenheit von β-HCH filtriert, wird nach 5—10 min, wenn vollständiger Temperaturausgleich erfolgt ist, gemessen. Vor jeder Messung bzw. Meßreihe von mehreren Einzelmessungen wird das unter obigen Bedingungen zur Herstellung der Lösung benutzte Chlorbenzol als Eichpunkt festgehalten. Man bestimmt die Dielektrizitätskonstantenerhöhung gegenüber dem reinen Lösungsmittel, indem man bildet:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{Lösung der Probe 1,8 g/15 ml}} - \varepsilon_{\text{Chlorbenzol}}.$$

Bei ständiger Benutzung des Verfahrens rechnet man einfacher mit den Differenzwerten der abgelesenen Skalenteile. Nun erfolgt die Auswertung durch Ablesen des dem gefundenen Differenzwert entsprechenden γ-HCH-Gehaltes in der mittels Messung reiner α-γ-HCH-Mischungen festgelegten und zu jeder Messung wieder benutzbaren Eichkurve.

* Nach den letzten Erfahrungen läßt die Verwendung eines heizbaren Vakuumexsiccators, eines Vakuumtrockenschrankes bzw. einer Trockenpistole eine beträchtliche Herabsetzung der Trocknungszeit zu.

Enthält die Substanz mehr als 2% β-HCH, was beim Lösen der Probe zu erkennen ist, muß der β-HCH-Gehalt wie folgt berücksichtigt werden:

$$\%\,\gamma\text{-HCH} = \%\,\gamma\text{-HCH nach Eichkurve} + \frac{\%\,\beta\text{-HCH}}{5}.$$

Aus den Tab. 7 und 8 ist die gute Anwendungsmöglichkeit der dielektrometrischen Bestimmung für Konzentrate und Anreicherungsprodukte über 30% γ-HCH ersichtlich. Abgesehen von der zur Trocknung der Probe benötigten Zeit beträgt die Dauer einer Untersuchung 10 min.

Tabelle 7. *Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes in Anreicherungsprodukten und Konzentraten nach den in dieser Arbeit näher beschriebenen Methoden.*

Bezeichnung der Muster	Polarographische Methoden: Methode n. Schwabe u. Hasseibach %	modifiziert. Verfahren neutral %	modifiziert. Verfahren alkalisch %	Glaspulvermethode %	Dielektrometrische Methode %
Krist. II M v. 13. 1. 1953 .	72	70	70	69	72
Krist. I M v. 13. 1. 1953. .	55	56	56	53	53
γ-K. (M)	39	38	39	42	40
γ-K. (M) 8. 1. 1953 . . .	52	52	52	54	49
Krist. P 100 a.	93	94	93	94	94
Krist. P 97. 0	62	62	61	58	61
B.-Krist. P 87 b o	86	84	86	84	85
SB-Krist. P 90 a	50	50	49	52	52
B.-Krist. P 87 b	95	96	95	96	97
B.-Krist. P 87 d	75	77	75	74	77
Krist. P 97 m	65	67	65	64	66
Krist. P 97 m l	97	98	97	97	97
Krist. P 97 m 3	79	78	77	79	78
SF-Krist. P 97 n	77	77	76	79	76
B.-Krist. V 44	71	70	71	71	71

Tabelle 8. *Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes an β-HCH-haltigen Proben nach der dielektrometrischen Methode.*

	Tatsächlicher Gehalt an γ- bzw. β-HCH	Dielektrometrisch gefundener γ-HCH-Gehalt
Modellmischung A	92 % γ-HCH; 5% β-HCH	91%
„ B	87,5% γ-HCH; 10% β-HCH	89%
„ C	77,5% γ-HCH; 20% β-HCH	77%
„ D	58 % γ-HCH; 10% β-HCH	58%
„ E	58 % γ-HCH; 20% β-HCH	57%
γ-Konzentrat (F.L.)	polarographisch: 84% γ-HCH gravimetrisch: 8% β-HCH	83%

Durch die von uns vorgenommene Bearbeitung der Methode, insbesondere durch die Wahl von Chlorbenzol als Lösungsmittel wurde die anfänglich als von der Polarographie abhängig bezeichnete Methode der dielektrometrischen γ-HCH-Bestimmung zu einem selbständigen Analysenverfahren entwickelt.

Zusammenfassung.

Es wird eine modifizierte polarographische Methode zur γ-HCH-Bestimmung geschildert, die es gestattet, bei Zimmertemperatur ohne Temperaturkonstanthaltung mit Thermostaten und ohne besonderen Zusatz maximadämpfender Substanzen zu arbeiten. Als günstigster Meßbereich werden 5—90% γ-HCH bei einer Fehlerbreite von max. ±3% angegeben. Für schnelle Kontrollmöglichkeiten konnte die Brauchbarkeit der Glaspulvermethode auch für technische Isomerengemische von 40—100% γ-HCH aufgezeigt werden. Als ein besonders für Reihenuntersuchung bzw. Betriebskontrollen geeignetes Verfahren wird die dielektrometrische γ-HCH-Bestimmung in technischen Isomerengemischen von 30—100% γ-HCH mit ±3% Fehler angegeben. Die gleichzeitige Benutzung der polarographischen und dielektrometrischen Methode ergibt eine günstige Kombination, die den betrieblichen Anforderungen in weitestem Umfange genügt.

Literatur.

[1] Riemschneider, R.: Pharmazie, 9. Beiheft, 1. Ergänzungsband, 757 (1950). — [2] Keller, H., Hochweber u. von Halban: Helv. chim. Acta **29**, 761 (1946); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [3] Kauer, K. C., R. B. Vall and F. N. Alquist: Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947); vgl. diese Z. **132**, 365 (1951). — [4] Cieleszky, W., u. J. Josepovitz: Magyar. Kémiai Folyóirat **56**, Nr. 5, 195 (1950). — [5] Monnier, R., L. Roesgen and D. Monnier: Anal. chim. Acta **4**, 309 (1950); vgl. diese Z. **132**, 390 (1951). — [6] Kofler, A. u. L.: „Mikromethoden, zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische". Innsbruck 1942; vgl. diese Z. **129**, 298 (1949). — [7] Oehme, F., u. S. Wolf: Chem. Techn. (Berlin) **2**, 216 (1950). — [8] Oehme, F.: Chem. Techn. (Berlin) **5**, 364 (1953). — [9] Daasch, L. W.: Analyt. Chemistry **19**, 779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). — [10] Wiffen and Thompson: J. chem. Soc. **1948**, 1420. — [11] Simon, A., u. D. Jentzsch: Z. anorg. allg. Chemie **266**, H. 4/5, 191. — [12] Luther, H., F. Lampe, J. Goubeau u. B. W. Rodewald: Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950); vgl. diese Z. **131**, 220 (1950). — [13] Ingram, G. B., and H. K. Southern: Nature (London) **161**, 437 (1948); s. a. diese Z. **132**, 96 (1951). — [14] Dragt, G.: Analyt. Chemistry **20**, 737 (1948); vgl. diese Z. **129** 457 (1949). — [15] Schwabe, K.: Z. Naturforsch. **3b**, 217 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [16] Bowen, C. V., and M. H. Pogorelskin: Analyt. Chemistry **20**, 340 (1948) – Nature (London) **160**, 264 (1947); vgl. diese Z. **129**, 455 (1949). — [17] Toops, E. E. jr., and J. A. Riddik: Analyt. Chemistry **23**, 1106 (1951); s. a. diese Z. **136**, 76 (1952). — [18] Aepli, O. T., P. A. Munter and J. F. Gall: Analyt. Chemistry **20**, 610 (1948); vgl. diese Z. **131**, 219 (1950). — [19] Thorpe: J. Soc. chem. Ind. **65**, 414 (1946); vgl. diese Z. **131**, 218 (1950). — [20] Willermain, M.: Anal. chim. Acta **3**, 206 (1949); vgl. diese Z. **131**, 218 (1950). — [21] Schwabe, K.: Naturwissenschaften **38**, 458 (1951). — [22] Oehme, F.: Vortrag, Sitzung des Fachausschusses f. Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Kammer der Technik, Land Sachsen, 28. 9. 1951, Dresden (unveröffentlicht). — [23] Schwerdtner, H.: (unveröffentlicht). — [24] Trenner, N. R., R. W. Walker, B. Arison and R. P. Buhs: Analyt. Chemistry **21**, 285 (1949); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). — [25] Kofler, A.: Chem. Ber. **84**, 376, 427 (1951). — [26] Sherman: J. econ. Entomol. **41**, 288, 198. — [27] La Clair, J. B.: Analyt. Chemistry **20**, 241 (1948); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [28] Roth, H.: Diese Z. **131**, 347 (1950).

— [29] Suzuki, M., u. M. Nakajima: Botyu Kagaku (Sci. Insect. Control) **10**, 31 (1948). — [30] Hasselbach, H., u. K. Schwabe: Diese Z. **132**, 94 (1951). — [31] Rolla, M.: Gazz. chim. ital. **79**, 491 (1943). — [32] Schwabe, K., u. H. Frind: Z. physik. Chem. **196**, 5 (1951); vgl. diese Z. **132**, 98 (1951). — [33] Nakajima, M., u. Mitarb.: Botyu Kagaku **11**, 3 (1948), **13**, 14 (1949). — [34] Yasumori, Y.: J. agric. Chem. Soc. (Japan) **23**, 27 (1949). — [35] Zotta, M., u. F. Somlo: Rev. brasil. Quím (Sao Paulo) **27**, 242 (1949). — [36] Sellke, K.: Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst. **6**, 201 (1952). — [37] Harnack, W.: Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst. **7**, 132 (1953).

Chem.-Ing. Siegfried Wolf, Chem.-Ing. Christa Münster,
Chem.-Ing. Eva Sarfert, i. Fa. Fettchemie und Fewa-Werk VEB Chemnitz,
Neefestraße 119—125.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. G. Jander und K. F. Jahr, *Maßanalyse, Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren.* Sammlung Göschen Bd. 221 und 1002, 6. Auflage. Bd. I 140 Seiten und 18 Abbildungen. Bd. II 139 Seiten und 24 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1952. Preis je Bd. DM 2,40.

Es handelt sich um einen im Wesentlichen unveränderten Nachdruck der 5. Auflage der beliebten Göschen-Bändchen, die infolge der kurzen, aber überaus klaren Darstellung weite Verbreitung gefunden haben. Im I. Bd. werden nach einer Einführung in die praktischen Grundlagen die klassischen Methoden der Maßanalyse besprochen, beginnend mit der Oxydations- und Reduktionsanalyse. Die Besprechung der Neutralisationsanalyse befindet sich zum Teil im I., zum Teil im II. Bd. An sie schließt sich die Erörterung der Fällungsanalyse. Im 3. Teil werden die elektrochemischen Methoden, und zwar die Konduktometrie und Potentiometrie dargestellt. Auf engem Raum ist eine Fülle von Tatsachen mitgeteilt, die immer wieder die reichen Erfahrungen der Verfasser auf diesen Gebieten widerspiegeln. Da die Bändchen sicherlich von einer großen Zahl von Anfängern benutzt werden, sei als Anregung erwähnt, in einer neuen Auflage die heute gültige Nomenklatur für chemische Verbindungen anzuwenden. Im übrigen mag der Hinweis genügen, daß die beiden Bändchen wieder im Handel zu haben sind. A. Gehring.

Flammenphotometrie. C. O. Willits und J. A. Connelly[1] entwickelten einen *Zerstäuber geringen Flüssigkeitsverbrauchs (Rückflußzerstäuber) für flammenphotometrische Untersuchungen.* Das Kernstück des Zerstäubers bildet eine kugelförmige Kammer von 70 mm Durchmesser, welche oben mit einem Außenschliff von 45/50 mm und am unteren Ende mit einem Kugelschliff von 35/25 mm versehen ist. Die Zerstäuberdüse ist in eine Schliffkappe eingeschmolzen und wird durch deren Aufsetzen auf den Außenschliff in die Kammer eingeführt. Der Kugelschliff dient zur Aufnahme des Probegefäßes, eines mit Teilung versehenen konischen Zentrifugenglases von 50 ml Inhalt und ermöglicht dessen leichten Austausch gegen ein besonderes Spülgefäß. Zur Erleichterung der Reinigung ist außerdem in der Schliffkappe, welche den Zerstäuber trägt, eine Öffnung vorgesehen. Der Zerstäuber

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1525 (1952). East. Region. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

selbst weist – abgesehen davon, daß er die Flüssigkeit mittels eines capillaren Gummischlauches aus dem Probegefäß ansaugt, keine Besonderheiten auf. Das bei der Zerstäubung gebildete Aerosol verläßt die kugelförmige Kammer durch ein seitlich angesetztes, schwach gebogenes Rohr von 28 mm lichter Weite und tritt nach Abscheidung der gröberen Tropfen in einer zweiten Kugel von 120 mm Durchmesser in den Brenner ein. Nach Angabe der Verf. ermöglicht die beschriebene Einrichtung eine gute und konstante Zerstäubung von Flüssigkeiten; besonders hervorgehoben wird die geringe Zerbrechlichkeit des Geräts, welche durch Anwendung zahlreicher Kugelschliffe erreicht wurde.

S. B. Knight und M. H. Peterson[1] beschäftigten sich mit der *flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium* in Salzen organischer Säuren. Sie verwandten ein Perkin-Elmer-Flammenphotometer und verglichen die Ergebnisse ihrer direkt sowie nach der *Internal-Standard-Methode* ausgeführten Messungen mit denen der chemischen Untersuchung. Hierbei zeigte sich, daß die *direkte* flammenphotometrische Natriumbestimmung bei oberflächenaktiven Stoffen Werte ergab, die bis zu 50% unter dem Sollwert lagen. Auch ein Zusatz natriumfreier oberflächenaktiver Stoffe zu Probe- und Vergleichslösungen konnte die Ergebnisse nicht entscheidend verbessern. Auffallend war, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung nicht — wie erwartet — eine Erhöhung, sondern vielmehr eine Erniedrigung der Meßwerte zur Folge hatte.

Für die Untersuchung geeigneter erwies sich daher die *Internal-Standard-Methode*, bei welcher im Konzentrationsbereich von 0,0005 – 0,003% Na gearbeitet wurde; die Konzentration des als Internal-Standard-Element verwendeten Lithiums betrug stets 0,01%. Die Verf. verweisen auf die Bedeutung einer geschickten Wahl des Konzentrationsbereichs, da bei konzentrierten Lösungen sowohl mit stärkerer gegenseitiger Beeinflussung der anwesenden Elemente als auch mit häufigen technischen Störungen wie Verstopfungen des Zerstäubers zu rechnen ist, während umgekehrt bei zu verdünnten Lösungen ein ungünstiges Verhältnis von Linienintensität zu Untergrund (signal-to-noise) in Kauf genommen werden muß. Die Brauchbarkeit der Internal-Standard-Methode zur Bestimmung des Natriumgehalts einer großen Anzahl organischer Natriumsalze wird durch Mitteilung von Versuchsergebnissen belegt. Der gefundene Natriumgehalt weicht nur selten mehr als ± 0,2% Natrium vom Soll ab; in etwa 40% aller Fälle liegen die Abweichungen sogar innerhalb ± 0,1% Na. Die Verfasser schließen aus ihren Versuchsergebnissen mit Recht, daß wahrscheinlich auch die Natriumsalze anderer organischer Säuren mit Hilfe der Internal-Standard-Methode flammenphotometrisch analysiert werden können. W. Schuhknecht.

Um bei der *Natriumbestimmung in Knochen mit Hilfe der Flammenphotometrie* die Fehler, die durch das Calciumphosphat usw. entstehen, auszuschalten, schlagen R. E. Davies, H. L. Kornberg und G. M. Wilson[2] vor, der Knochenaschelösung eine bestimmte Menge ^{24}Na zuzusetzen. Das Calcium kann dann als Oxalat gefällt werden und man kann in dem Niederschlag oder in seinem Extrakt durch Messung der Radioaktivität die Menge des mitgefällten Natriums bestimmen. Der calciumfreie Rückstand wird bei 280° C eingedampft, wieder aufgenommen und nach Zusatz einer bestimmten Menge Calcium im Flammenphotometer wieder gemessen. Der Na-Verlust kann durch Vergleich der Strahlungsintensitäten der ursprünglichen Lösung und der Lösung nach Calciumfällung berechnet werden. Bei Kontrollösungen betrug der Fehler ± 5%. K. Hinsberg.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1514 (1952). Venable Chem. Lab., Univ. of North Carolina, Chapel Hill, N. C. (USA).

[2] Biochemic. J. **52**, (Proc.) XV (1952). Univ. Sheffield (England).

E. D. Schall und R. R. Hagelberg[1] berichten über die *Anwendung der Flammenphotometrie zur Bestimmung des Kaliumgehalts von Düngemitteln.* Sie benutzen eine aus dem Beckman-Spektrophotometer Modell DU und dem Beckmanschen Zerstäuber bestehende Anordnung, die in einigen Punkten, z. B. der Wahl der Photozelle, von den serienmäßigen Geräten abweicht. Gemessen und mit Hilfe der mit Standardlösungen aufgenommenen Eichkurve ausgewertet wird die Intensität der roten Kaliumlinien bei 767 mμ. Zur Vorbereitung der Untersuchung werden 2,5100 g des Düngemittels nach Zugabe von 50 ml einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung, 125 ml Wasser sowie einer geringen Menge eines Entschäumers (1 ml einer 2%igen Lösung von Diglykolstearat in gleichen Teilen Benzol und Alkohol) in einem 250 ml-Meßkolben 30 min lang zum Sieden erhitzt. Hierauf wird die Lösung mit Ammoniumhydroxyd in geringem Überschuß versetzt und nach dem Abkühlen je nach ihrem Kaliumgehalt direkt auf 250 ml gebracht oder nach Überführen in größere Maßkolben auf ein größeres Volumen verdünnt. Für die untersuchten Gehalte zwischen 0 und 60% K_2O wurden Gesamtvolumina von 250—2000 ml angewandt. Die Verfasser erwähnen den Einfluß verschiedener Begleitelemente und verweisen auf die Möglichkeit, ihn durch entsprechende Eichung zu eliminieren. Größere Versuchsreihen zeigten, daß die Ergebnisse der flammenphotometrischen Methode bei Berücksichtigung der in Düngemitteln vorhandenen Begleitelemente und sorgfältiger Kontrolle der Eichkurve weniger streuen als die Meßwerte des offiziellen Verfahrens zur Bestimmung des Kaliumgehalts von Düngemitteln.

Über die flammenphotometrische Calciumbestimmung in Bodenauszügen berichten J. Köhnlein und K.-E. Lücke[2]. Sie stellten fest, daß bei Verwendung der Acetylenflamme das stets vorhandene Phosphat merklich stört. Messungen mit reinen Salzlösungen ergaben, daß die Emissionsintensität einer Calciumlösung bei Erhöhung der Phosphatkonzentration zunächst abnimmt und schließlich oberhalb einer gewissen, von der Calciumkonzentration abhängigen Phosphatkonzentration konstant bleibt. Die größte Erniedrigung wird stets dann erreicht, wenn das Konzentrationsverhältnis CaO zu P_2O_5 1,23:1 beträgt. Ganz analog kommt das Phosphat bei Anwendung der Leuchtgasflamme zur Geltung; die Emissionsintensität sinkt in diesem Fall jedoch praktisch auf Null ab. Die Versuche von Köhnlein und Lücke, den Phosphateinfluß experimentell oder rechnerisch zu berücksichtigen, scheiterten daran, daß die in Bodenauszügen ebenfalls vorhandenen Kalium- und Natriumsalze die Verhältnisse teils durch ihre Eigenemission, teils durch sekundäre Einwirkung in unübersehbarer Weise komplizieren. Da auch die chemische Abscheidung des störenden Phosphats zeitraubender ist als die Bestimmung des Calciums als Oxalat, wurde diese bei Analyse phosphathaltiger Lösungen der Flammenphotometrie vorgezogen.

Vivian Kapuscinski, N. Moss, B. Zak und A. J. Boyle[3] weisen in einer Diskussion der *flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium im Serum* nachdrücklich darauf hin, daß die Nachweisempfindlichkeit dieser Elemente weit unter der von Natrium und Kalium liegt. Es ist infolgedessen nicht möglich, die störend hohe Viscosität des Serums durch Verdünnen zu verringern. Die Verf. zerstören deshalb das Serum durch nasse Veraschung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Perchlorsäure und bestimmen Calcium und Magnesium in der auf diese

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 757 (1952). Purdue Univ., Agr. Exp. Sta., Lafayette, Ind. (USA).

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **57**, 114 (1952). Bundesversuchs- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft, Kiel.

[3] Amer. J. clin. Pathol. **22**, 687 (1952). Depts. Chem. Med., Wayne Univ. und Receiving Hospital, Detroit, Mich. (USA).

Weise erhaltenen, rein anorganischen Lösung. — *Arbeitsweise.* 2 ml des Serums werden in einem 100 ml fassenden Becherglas mit 10 ml einer Salpetersäure-Perchlorsäuremischung (5:1) bis zum Auftreten von Perchlorsäurenebeln erhitzt. Das Erhitzen ist bis zur beginnenden Trockne fortzusetzen und der Trockenrückstand nach dem Erkalten mit 2 ml destilliertem Wasser aufzunehmen. Die so hergestellte Lösung wird dann mit Hilfe des Beckman-Flammenspektrophotometers untersucht. Zur Zerstäubung bzw. als Brenngas dienen Sauerstoff und Acetylen; gemessen wird für Calcium die Wellenlänge 5540, für Magnesium die Wellenlänge 3830 AE. Zur Eichung der flammenphotometrischen Anordnung finden drei synthetische Standardlösungen Verwendung, deren Konzentration im Verhältnis 0,5:1:1,5 abgestuft ist. Die mittlere Standardlösung enthält 140 mval Natrium, 5,1 mval Kalium, 5,1 mval Calcium, 1,6 mval Magnesium, 4,7 mval Phosphat — in Form von Diammoniumphosphat — sowie 3 ml 72%ige Perchlorsäure im Liter. Die Zusätze von Natrium, Kalium, Phosphat und Perchlorsäure sollen den Einfluß dieser Stoffe bei Bestimmung von Calcium bzw. Magnesium möglichst weitgehend eliminieren. Nach Angabe der Verf. bewirken Natrium und Kalium eine Verstärkung des Magnesiums und Phosphat eine Schwächung des Calciums, während die Anwesenheit von Sulfat weder auf Calcium noch auf Magnesium von wesentlichem Einfluß ist. Die Reproduzierbarkeit der mitgeteilten Versuchsergebnisse liegt in der bei guten Flammenphotometern üblichen Größenordnung. Auf die technischen Angaben der Arbeit, welche ausschließlich für die Benutzer des Beckman-Spektrophotometers von Wert sind (Sauerstoff- sowie Acetylendruck, Spaltbreite des Spektrometers sowie Einstellung der Empfindlichkeitsregler) kann im Rahmen dieses Referats nicht eingegangen werden. W. Schuhknecht.

Bei dem Gebrauch des Flammenphotometers zur Blutanalyse wird von F. R. Hunter[1] auf eine Reihe von Fehlerquellen hingewiesen. Bei der Verwendung von Hirudin (Heparin) ergibt sich ein zu hoher Natriumgehalt, weil die Präparate Natrium enthalten. Bei der getrennten Untersuchung von Blutzellen und Serum muß eine Korrektur für die Hämolyse und das zwischen den Zellen befindliche Plasma eingeführt werden. Erythrocyten können auch mit isotonischer Glucoselösung gewaschen werden. Als Ergebnis wird mitgeteilt: Natrium in den Zellen 7,6 mÄq/l, Kalium 114,6 mÄq/l; im Serum Natrium (ohne Korr.) 175,0 mÄq/l, Kalium 3,7 mÄq/l. (Über die Ableitung der Korrekturformel s. Original.)

K. Hinsberg.

Ein Korrekturverfahren für Trübungen bei photometrischen Bestimmungen entwickelt J. Fog[2]. Absorptionsmessungen über dem gesamten sichtbaren Spektrum von 7 verschiedenen trüben Lösungen zeigen, daß eine lineare Beziehung zwischen den gemessenen Extinktionen und der Wellenlänge in logarithmischer Skala besteht. Die eigentlichen Messungen erfolgten zunächst mit klaren, dann unter Zusatz von trüben Lösungen im Beckman-Photometer (Mod. B) und im Zeiß-Pulfrich-Photometer bei 3 verschiedenen Wellenlängen, und zwar im Maximum und je einmal rechts und links möglichst im Minimum der zu untersuchenden Lösungen. Die Beziehung $E = K \cdot \lambda^{y}$ wurde ermittelt, worin K und y Konstanten sind, die durch Messungen bei den anderen Wellenlängen eliminiert werden. Die Auswertung erfolgt graphisch durch Auftragen der logarithmierten Extinktionen zu den logarithmierten Wellenlängen. *Beispiel:* Es wird die zu photometrierende klare Lösung bei den Wellenlängen λ_1, λ_2 und λ_3 gemessen, und die Extinktionen E_1, E_2 und E_3 werden erhalten. Nach der log. graph. Darstellung verbindet man die erhaltenen

[1] J. biol. Chemistry **192**, 701 (1951). Florida State Univ., Tallahassee, Flor. (USA).

[2] Analyst (London) **77**, 454 (1952). Dept. of Medic., Namdal Hosp., Namsos (Norwegen).

Punkte E_1 und E_3 durch eine Gerade und erhält $1E_2$ bei λ_2. $E_2 - 1E_2$ ist proportional der Konzentration, wenn das LAMBERT-BEERsche Gesetz gilt oder eine Eichkurve benutzt wird. Wenn die Lösung trüb ist, werden die Werte E_1'', E_2'', E_3'' ermittelt, das ist die Summe der Extinktionen der klaren Lösung (E) und der Trübung (E'). Es werden zur Berechnung folgende Formeln angegeben:

$$E_1 = (E_2'' - \Delta E_2'') \left(\frac{E_1^\circ}{E_2^\circ - \Delta E_2^\circ} \right)$$

$$E_3 = (E_2'' - \Delta E_2'') \left(\frac{E_3^\circ}{E_2^\circ - \Delta E_2^\circ} \right)$$

wobei die E°-Werte den Extinktionen der klaren Lösungen entsprechen. Angenähert ergibt sich $E_1' = E_1'' - E_1$ und $E_3' = E_3'' - E_3$. Durch die Messungen von *Salicylat-Eisen(III)-chloridlösungen* (1), *Kobaltnitrat-* (2) und *alkalischen Glycerin-Kupfersulfatlösungen* (3) mit und ohne Zusatz einer bestimmten Menge $BaSO_4$ als Trübungsmittel, wird die Brauchbarkeit der Methode gezeigt. Der Fehler bei der Messung von (1) beträgt max. 1,8%, bei (2) max. 3,3%, bei (3) max. 1,0% von den Werten, die mit den klaren Lösungen ermittelt wurden. H. POHL.

Über Erfahrungen mit dem Ultrarot-Absorptionsschreiber „Uras"[1] *zur Bestimmung des Kohlenoxydgehalts der Abgase von Gasfeuerstätten* berichtet J. LORENZ[2] auf Grund von mehrjährigen vergleichenden Untersuchungen im Gasinstitut der Techn. Hochschule Karlsruhe. Verglichen wurde mit einem Dräger-CO-Messer und einer Jodpentoxydapparatur. Die Messungen erfolgten hauptsächlich an Eichgasen des Dräger-Werks, Lübeck. Die Versuchsergebnisse fielen teils sehr befriedigend aus mit Abweichungen von weniger als 0,005% bis höchstens 0,01% CO. Bei anderen Versuchen waren die Fehler größer, doch ließ sich hier mit ziemlicher Sicherheit aussagen, daß die Abweichungen auf ungenauen Konzentrationsangaben der zur Einstellung des „Uras" benutzten Eichgase beruhen. Im ganzen wird der „Uras" auf Grund der Schnelligkeit und Anschaulichkeit seiner Anzeigen als ausgezeichnetes Mittel zur Rationalisierung der Entwicklung im Gerätebau bezeichnet.

A. KURTENACKER.

Polarographie. Von P. R. POMEROY, R. A. WHITE und G. H. R. GWATKINS[3] wurde ein einfaches Gerät als Zusatz zum *Cambridge-Polarographen* beschrieben, mit dessen Hilfe der Polarograph auch zur Aufnahme von *Differentialpolarogrammen* verwendet werden kann, wie sie von M. P. LEVEQUE und F. ROTH[4] beschrieben wurden, und in denen bekanntlich die polarographischen Stufen als Spitzen erscheinen. Handelt es sich um die Bestimmung kleiner Mengen unedler Ionen neben einem großen Überschuß edlerer, und werden alle an der Tropfelektrode reduziert, wie z. B. Cd, Pb und Zn in Cu-Legierungen, so ist ohne chemische Vortrennung die Differentialpolarographie besonders vorteilhaft verwendbar. Bei dem Gerät handelt es sich daher grundsätzlich um den Anbau eines elektrischen Differentiators, der so geschaltet wird, daß der Polarograph einfach durch Umschalten zur Aufnahme von üblichen oder von Differentialpolarogrammen bereit ist. Die gemessenen Spitzenhöhen (z. B. 4 –16 mg Cd in 100 ml Ammoniakpuffer-Gelatinelösung oder Zn in gleichen Mengen bei Gegenwart von 10 mg Cu) sind der Konzentration linear proportional. Zwar sind die Spitzenhöhen kleiner als in üblicher Weise gemessene Stufenhöhen, doch lassen sie sich ohne weiteres proportional der Empfindlichkeits-

[1] Vgl. u. a. diese Z. **133**, 396 (1951); **138**, 456 (1953).

[2] GWF (Gas- u. Wasserfach) **94**, 248 (1953). Gasinst. d. techn. Hochsch. Karlsruhe.

[3] Metallurgia (Manchester) **46**, 157 (1952). Brit. Non-Ferrous Metals Res. Ass.

[4] J. Chim. physique **46**, 480 (1949).

regelung verstärken. Sie sind auch vom Gehalt leichter reduzierbarer Begleitelemente wirklich unabhängig. Sofern Adsorptionsmaxima nicht allzu dicht beim Reduktionspotential des zu analysierenden Stoffes liegen, erübrigt sich auch eine Belüftung der Lösungen. Besonders wertvoll ist die verstärkte „Auflösung" eng (0,1 V) benachbarter Stufen. Ein Gemisch von je 4 mg Cd und Pb in 100 ml saurer Kaliumcitratlösung ist einwandfrei analysierbar.

Gerät und Arbeitsweise sind ausführlich beschrieben. Zur Dämpfung der Oszillationen wird auf die von Je. M. Skobets und N. S. Kavetski[1] angegebene Capillaranordnung verwiesen und genau beschrieben, nach der mit Hilfe eines der Quecksilberaustrittsöffnung stark genäherten polierten Glasstabes die Tropfen so klein zerteilt werden, daß ihre Oberfläche sich von der Fläche der Austrittsöffnung nur noch wenig unterscheidet. Allerdings muß dann die Maxima-Unterdrückerkonzentration erhöht werden.

G. C. Barker und I. L. Jenkins[2] haben eine Anordnung beschrieben, in welcher der *Einfluß des Kapazitätsstroms bei der polarographischen Analyse* an der Tropfelektrode ausgeschaltet wird und mit der dadurch Analysen weit geringer konzentrierter Lösungen als bisher möglich sind. Bei dieser Anordnung, die eine Abwandlung des Verfahrens nach B. Breyer und F. Gutman[3] sowie B. Breyer, F. Gutman und S. Hacobian[4] darstellt, handelt es sich im Prinzip um die Überlagerung einer Rechteckspannung (von 4, 12 und 35 mV) auf die übliche Polarisationsspannung, d. h. also um die Überlagerung eines Wechselstroms, dessen sinusförmiger Spannungsverlauf in einen in diesem Fall quadratischen umgewandelt wird, und dessen Frequenz 225 Hz beträgt. Bei kleinen Depolarisatorkonzentrationen kann die Wechselstromkomponente des Zellstroms als Summe zweier voneinander unabhängiger Anteile, des Kapazitäts- und des Elektrodenreaktionsstroms aufgefaßt werden. Fließt ein Kapazitätsstrom, so bedeutet dies, daß der aus der elektrischen Doppelschicht am Quecksilbertropfen gebildete Kondensator aufgeladen ist und sich entladt. Die Entladung wird nach einer bestimmten Zeit beendet, d. h. der Kapazitatsstrom wird wieder Null sein, wenn dafür gesorgt ist, daß eine erneute Aufladung durch einen folgenden Spannungsimpuls der Rechteckspannung nicht zu früh einsetzt, was schalttechnisch nichts anderes bedeutet, als daß die Zeitkonstante des elektrischen Generatorkreises ausreichend kleiner sein muß, als die Dauer einer Schwingung ausmacht. Unter diesen Bedingungen wird kurz vor Einsetzen des neuen Impulses der Kapazitätsstrom also Null sein und der gemessene Zellstrom allein aus der Elektrodenreaktionsstromkomponente bestehen, d. h. in diesem Augenblick ist ein kapazitätsstromfreier Diffusionsstrom meßbar. In der angegebenen Schaltung wird dies erreicht, es wird sogar gleichzeitig durch eine sinngemäße geringe Änderung der quadratischen Wellenform der Überlagerungsspannung der Einfluß des Grundstroms ebenfalls ausgeschaltet. Änderungen der Kapazität des Tropfens durch Adsorption anorganischer oder organischer Ladungsträger, die nicht an der Elektrodenreaktion beteiligt sind, können allerdings nicht eliminiert werden. Die Messungen müssen daher ohne Zusatz von Maximumunterdrückern ausgeführt werden.

Natürlich ist es nicht möglich, bei einer Frequenz der Rechteckspannung von 225 Hz an einem nur etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec währenden Augenblick und doch in schneller Folge den Diffusionsstrom zu registrieren, selbst wenn von seiner Abhängigkeit von

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 1299 (1949).

[2] Analyst (London) **77**, 685 (1952). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[3] Austral. J. sci. Res. **3**, 558 (1950).

[4] Austral. J. sci. Res. **3**, 567 (1950).

der Tropfengröße abgesehen würde. Die Schaltung ist daher so ausgeführt, daß während des langsamen Ansteigens der üblichen Polarisationsspannung zu einem vorgesehenen Augenblick der kapazitätsstromfreie Diffusionsstrom $2 \cdot 10^{-2}$ sec lang an einen Kondensator gelegt wird. Der Zeitpunkt ist derart gewählt, daß es kurz vor dem Abfallen eines Tropfens geschieht, wenn die Tropfenoberfläche sich also kaum noch ändert. Der Tropfenfall selbst ist dabei als Impuls für das Relais benutzt, welches die Einschaltung des Kondensators besorgt, die Aufladung des Kondensators aber wird über einen entsprechenden Verstärker registriert. Das Polarogramm besteht also aus der Aufzeichnung des von Tropfen zu Tropfen ansteigenden Diffusionsstroms bei in üblicher Weise gesteigerter Polarisationsspannung, d. h. es ist durch Spitzen gekennzeichnet, deren Lage an das Reduktionspotential gebunden ist. Da sich der Diffusionsstrom bei unvollständig reversibel ablaufenden Elektrodenreaktionen aber verzögert einstellt, hängen die Spitzenhöhen nicht allein von der Konzentration, sondern auch vom Grad der Reversibilität einer Elektrodenreaktion ab und damit auch von sämtlichen Zusätzen, die diesen Grad beeinflussen[1]. Diese Erniedrigung der Spitzenhöhe bei mangelnder Reversibilität des Vorgangs ist so ausgeprägt, daß Spitzen, welche mit denen reversibel reduzierbarer Ionen zusammenfallen, zuweilen überhaupt nicht in Erscheinung treten und die Analyse dann nicht stören.

An reinen und gemischten 10^{-3} n Lösungen von Cu, Pb, Tl, In, Cd, Zn werden Einfluß des p_H-Wertes und der Irreversibilität auf die Spitzenhöhe und die Trennbarkeit eng benachbarter Spitzen diskutiert. Die Genauigkeit der Analyse ist bei reversibler Reaktion selbst bei $2 \cdot 10^{-5}$ n Lösungen größer als die der üblichen Polarographie und beträgt 0,2 0,5%, bis hinab zu 10^{-6} n Lösungen ist sie ihr gleich. Der Fehler steigt bei Erniedrigen der Konzentration naturgemäß weiter an. Unter bestimmten Bedingungen können 10^{-9} n Lösungen noch mit einem Fehler zwischen 5 und 10% analysiert werden. Die Nachweisgrenze soll extrem bei einer Konzentration von 10^{-11} n liegen. — Der Bau des elektronischen Teils der Apparatur ist leider nur schematisch angegeben. K. Cruse.

Die Bestimmung von Gold in Harn nach Injektionen von Myochrysin[2] wurde von F. Linhart[3] *polarographisch* durchgeführt. 50 ml des ausgekühlten Harns versetzt man bei alkalischer Reaktion (bis p_H 6,3) mit einer kleinen Menge Hydrazinsulfat, bei saurer Reaktion ($p_H < 6{,}3$) mit einigen Tropfen 2 n Kalilauge bis zur schwachen Rotfärbung von Phenolphthalein und hierauf mit 15 Tr. 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Man erwärmt 10 min lang, säuert mit 12 Tr. konzentrierter Salpetersäure an, wobei sich das fein verteilte Gold zusammenballt, dampft ein und glüht. Den farblosen oder schwach rosafarbenen Rückstand löst man in 0,5 ml Königswasser, raucht auf dem Sandbad bei etwa 80° C zur Trockne ab und spült mit warmem Wasser in einen 10 oder 25 ml-Meßkolben. Durch Zugabe von Kalilauge bis zur Endkonzentration 2 n überführt man das Gold in den Hydroxydkomplex, setzt auf je 10 ml Lösung 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Lösung wird nach 5 min langem Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff im Bereich von —0,1 bis 1,0 Volt polarographiert. Zur Aufnahme der Eichkurve dient das Myochrysinpräparat. Man raucht den Ampulleninhalt mit 0,5 ml Königswasser zur Sirupdicke ab, spült den Rückstand

[1] Breyer, B., und S. Hacobian, Austral. J. sci. Res. **4**, 604 (1951).

[2] Myochrysin ist ein Präparat, das Au an Äpfelsäure in Gegenwart organischen Schwefels gebunden enthält und in Form intramuskulärer Injektionen zur Bekämpfung tuberkulöser Affektionen und von chronischem Gelenkrheumatismus dient.

[3] Chem. Listy **46**, 136 (1952) [Tschechisch]. Staatliches Punzierungsamt Prag.

in einen 20 ml-Meßkolben und verdünnt zur Marke. Der Goldgehalt wird gewichtsanalytisch ermittelt. Der mittlere Fehler bei einwandfrei durchgeführten Analysen beträgt —1,9%. H. Freytag.

Die polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink in Kunstdünger erfolgt nach N. J. Halbrook[1] in folgender Weise: 2 g Kunstdünger werden in einem weithalsigen 200 ml-Meßkolben mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml konz. Salpetersäure so lange, eventuell unter nachträglicher Salpetersäurezugabe, abgeraucht bis sämtliche organische Substanz zerstört ist. Nach Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt und 1 min gekocht. Man füllt zur Marke, läßt absitzen, pipettiert 25 ml der klaren Lösung ab und füllt diese mit konz. Ammoniak auf 50 ml auf. Von dieser Lösung werden je nach Metallgehalt 10—20 ml entnommen, mit einem erbsengroßen Stück Natriumsulfit, 5 ml n Kaliumchloridlösung und 1 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt, mit Wasser zu 50 ml ergänzt und nach kurzem Belüften mit Stickstoff in üblicher Weise polarographiert. CuO- und ZnO-Gehalte bis zu 1,6 bzw. 6,8% werden auf ± 0,02% erfaßt. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Nitrat und Nitrit nach der *Lanthan-*[2] und der *Uranylmethode*[3] verglich J. Mašek[4] im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[5]. Der Nachteil des ersten Verfahrens liegt in der schweren Beschaffbarbarkeit reiner La-Verbindungen sowie in der Verunreinigung des erforderlichen Lanthanchlorids mit Spuren Nitrat, die kaum zu beseitigen sind. Uranylsalze hingegen sind in der erforderlichen Reinheit erhältlich und man benötigt zur Bestimmung nur eine unter der Konzentration der zu ermittelnden Anionen liegende Menge. Während bei der Lanthanmethode nur in einem engen Bereich um $5 \cdot 10^{-3}$ m lineare Abhängigkeit der Höhe des Grenzstromes von der Konzentration der fraglichen Anionen besteht, gilt die Gesetzmäßigkeit beim Uranylverfahren in einem wesentlich größeren Bereich. Bei der Lanthanmethode stören schon sehr geringe Mengen Sulfat sehr stark und ihre Entfernung mit Bariumchlorid birgt die Gefahr des Mitreißens von Nitrat und Nitrit im Niederschlag in sich. Hingegen stört Sulfat bei der Uranylmethode nur dann, wenn es in einer die 200fache Menge der Nitrate und Nitrite übersteigenden Menge vorhanden ist. Acetat- und Ammonium-Ionen stören die Lanthanmethode. Die ersten verschieben die Nitratstufe nach negativeren Potentialen bzw. bringen sie, bei größeren Mengen, zum Verschwinden. Ammonium-Ionen verschieben die Nitratstufe ebenfalls zu negativen Potentialen unter beträchtlicher Änderung der Stufenhöhe. Diese Störungen treten bei der Uranylmethode nicht auf. Diese Methode ist aus all den angeführten Gründen sonach für praktische Arbeiten allein zu empfehlen. H. Freytag.

W. Furness und W. C. Davies[6] beschreiben, wie *Tetrathionat auch neben anderen Sauerstoffsäuren des Schwefels polarographisch bestimmt* werden kann. In ungepufferter Lösung neutraler oder auch saurer anorganischer Salze (0,1—0,2 n) oder in alkalischen anorganischen Pufferlösungen (bis hinauf zu p_H 10) kann Tetrathionat in reiner Lösung (etwa 10^{-3} m) an der Tropfelektrode reduziert werden, doch ist die bei —0,1 V beginnende Stufe durch ein ausgeprägtes Maximum bei —0,45 bis 0,50 V

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 791 (1952). Florida State Dep. Agricult., Tallahassee, Flor. (USA).

[2] M. Tokuoka, Collect. Trav chim. Tchécoslov. **4**, 444 (1932); vgl. diese Z. **96**, 206 (1934); **107**, 133 (1936).

[3] I. M. Kolthoff, W. E. Harris u. G. Matsuyama, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1782 (1944); vgl. diese Z. **129**, 287 (1949).

[4] Chem. Listy **46**, 683 (1952) [Tschechisch]. Zentr. polarograph. Inst., Prag.

[5] J. Mašek, Chem. Listy **46**, 200, 385 (1952).

[6] Analyst (London) **77**, 697 (1952). Brotherton & Co., Ltd., Leeds., 5 (England).

verdeckt. Eine zweite Stufe bei — 1,3 V[1] ist weniger ausgeprägt. Zur Unterdrückung des Maximums ist Gelatine nicht geeignet, da sie den Diffusionsstrom ebenfalls erniedrigt. Methylenblau, Fuchsin, Rhodamin 6 G, Eosin und Erythrosin B sind (in 0,001 – 0,002%iger Lösung) überlegen, sind zum Teil jedoch nur mit Alkohol in Lösung zu halten, der wiederum ebenfalls die Stufenhöhe erniedrigt. Acridin (0,0005%ig) und vor allem Chinolin (0,001%ig) sind in 1 m Phosphatlösung (prim. Ammoniumphosphat, p_H 8,16) ohne jeden Nachteil verwendbar. Der bei — 0,4 V gemessene Diffusionsstrom ($E_{1/2} = -0{,}256$ V) ist dann der Konzentration von 2 bis $5 \cdot 10^{-3}$ m linear proportional, wenn der Grundstrom berücksichtigt wird. Es ist $i_d/(c \cdot m^{2/3} t^{1/6}) = 3{,}18$ bei $m = 1{,}92$ mg sec^{-1}, $t = 3{,}60$ sec. Der Fehler beträgt ± 1%. Ein bis zu 10facher Überschuß an nicht reduzierbarem Dithionat stört die Analyse nicht. Der Trithionatgehalt kann neben Tetrathionat an der ebenfalls bei — 1,3 V auftretenden Stufe ermittelt werden, deren Höhe dann additiv aus dem Gehalt beider zusammengesetzt ist. Sulfit und Schwefelwasserstoff können durch Zusatz von Formaldehyd unwirksam gemacht werden. Die Probe wird hierzu in 25 ml 2 m Phosphorsäure mit der doppelten notwendigen Formaldehydmenge, dann mit 25 ml 2 m prim. Ammoniumphosphatlösung und 1 ml 0,1%iger Chinolinlösung versetzt und auf 100 ml verdünnt. Ist Thiosulfat zugegen, so muß in 0,2 n Kaliumnitratlösung mit 0,001% Chinolin polarographiert werden. Thiosulfat ist dann neben Tetrathionat an der anodischen Stufe kenntlich. Pentathionat stört die Analyse.

Die vielseitige Verwendbarkeit des Natriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure („Versene", „Sequestren", „Trilon B", „Komplexon" II, III oder IV) als analytisches Reagens hat R. L. Pecsok[2] zum Anlaß genommen, seine Verwendbarkeit als Leitsalz bei *polarographischen Messungen* zu untersuchen. In 0,25 F Versenlösungen wurden zunächst eine ganze Reihe Metallsalze bei Konzentrationen zwischen 10^{-3} bis 10^{-4} m bei p_H-Werten zwischen 3 und 12 systematisch in üblicher Weise (m = 1,811 mg/sec^{-1}, t = 4,65 sec) ohne Maximumunterdrücker polarographiert und dabei festgestellt, daß Sn, Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Mn, Al, Erdalkalien und Alkalien keine Stufen geben, die Analyse anderer Metalle also nicht stören. Zur Analyse kleiner Mengen Fe, Cu, Bi, Ti, Sb, Cr und V ist die polarographische Messung mit Versen als Leitsalz hingegen sehr gut geeignet. Der Diffusionsstrom ist in jedem Fall der Konzentration direkt proportional; es treten gut auswertbare Stufen auf. Cu kann z. B. im Bereich von 10^{-5} bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m auf ± 2% genau analysiert werden. Ein störender Eisenüberschuß kann durch Fluoridzusatz, ein Cu-Überschuß durch Jodidzusatz unwirksam gemacht werden. Je nach Zusammensetzung der Lösung muß bei verschiedenen p_H-Werten (Einstellen mit Natronlauge oder Salpetersäure) polarographiert werden; die günstigsten Bedingungen sind in Abb. 1 zusammengestellt. Die Cr-Bestimmung muß unmittelbar nach Lösen der

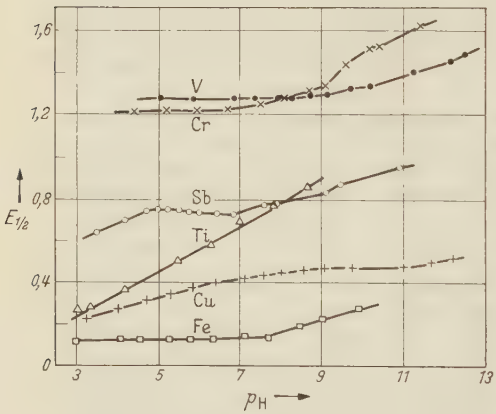


Abb. 1. Halbstufenpotentiale in $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in Abhängigkeit vom p_H-Wert.

[1] Sämtliche Potentiale sind gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen.

[2] J. chem. Educat. **29**, 597 (1952). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

Probe ausgeführt werden, da selbst bei sauerstofffreier Lösung innerhalb einer Stunde Oxydation erfolgt.

Die polarographische Bestimmung von Benzaldehyd in Wein führen A. P. Mathers und R. L. Schoeneman[1] in folgender Weise aus: 50 ml Wein werden mit 25 ml Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Von den ersten 50 ml Destillat werden 15 ml mit 14,0 ml Phosphatpufferlösung (0,25 m KH_2PO_4-Lösung mit Kalilauge auf p_H 7 eingestellt) und 1,0 ml 0,1%iger Gelatinelösung vermischt, durch eine Glasfritte sorgfältig bei 25° C 10 min mit Stickstoff belüftet und dann von 0 bis 1,5 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen) polarographiert (t = 2,5 sec bei offenem Stromkreis in Grundlösung). Die von der Temperatur deutlich abhängige Stufenhöhe bei − 1,31 V ist der Benzaldehydkonzentration direkt proportional. Als Eichkurven werden Benzaldehydlösungen mit 12% Alkoholzusatz verwendet. An Fermentationsversuchen wird die Reduktion des Benzaldehyds (in erster Linie zu Benzylalkohol) polarographisch verfolgt und festgelegt, daß auch Benzil und Benzoin in der gleichen Pufferlösung bestimmt werden können ($E_{1/2}$ ist — 0,55 bzw. — 1,31 V). Die Analysen werden daher durch Benzoin gestört, auch Furfuraldehyd mit $E_{1/2}$ = − 1,30 V kann den Benzaldehydgehalt fälschen, wie Vergleiche mit UV-Absorptionsspektren zeigen. Wird Furfuraldehydbildung bei der Destillation vermieden und berücksichtigt, daß sich der Benzaldehydgehalt bei Fermentierung sehr viel schneller als der Benzoingehalt ändert, läßt sich die angegebene Benzaldehydbestimmung auch bei Gegenwart von Benzoin verwenden.

Sylvia Fowler und R. C. Kaye[2] haben die *polarographische Bestimmung von Riboflavin* in Tabletten und in Ampullenfüllungen (5 mg/ml) beschrieben. Da Riboflavin in Wasser nur sehr wenig löslich ist, in saurer Lösung die polarographische Bestimmung durch Adsorption gestört ist[3] und in alkalischer Lösung leicht Photolyse eintritt, wird in Phosphatpufferlösung (p_H 7,38) unter Zusatz von 2% Harnstoff (als 10%ige Lösung) zur Steigerung der Löslichkeit polarographiert (m = 0,969 mg sec^{-1}, t = 3,37 sec bei 25° C und offenem Stromkreis in 0,1 n Kaliumchloridlösung). Harnstoff beeinflußt das Halbstufenpotential von — 0,465 V (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) nicht und wird auch selbst bis zu — 1,8 V nicht reduziert. Der Diffusionsstrom ist der Konzentration linear proportional, wenn der Grundstrom einer Blindprobe berücksichtigt wird. Riboflavingehalte zwischen 10^{-4} und 10^{-3} werden auf ± 2% erfaßt. Lösliche Anteile der Tabletten oder auch mit Zuckern aufgetragene Anfärbungen des Handels stören nicht. Im Gegensatz zu colorimetrischen Kontrollanalysen stören auch unlösliche Fremdsubstanzen bei polarographischen Messungen nur sehr wenig. Die Analyse von Ampullenfüllungen ist polarographisch deutlich zuverlässiger als mit colorimetrischen Methoden. Bei der Analyse in stärker alkalischen Lösungen tritt photolytische Zersetzung des Riboflavins unter Bildung von Lumiflavin ein. Lumiflavin und Riboflavin werden in alkalischer Lösung aber auch unabhängig von einer Belichtung langsam zu einem weiteren an der Tropfelektrode reduzierbaren Produkt zersetzt[4].

Die polarographische Bestimmung kleinster Mengen Tryptophan gelingt nach Z. Besso, D. Monnier und P.-E. Wenger[5] einfach, wenn Tryptophan zuvor

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 830 (1952). Alcohol & Tobacco Tax Div., Bur. of Internal Revenue, Washington, D. C.

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 748 (1952). Dep. Pharmacy, Bradford Technical College, Bradford (England).

[3] Brdička und Knobloch, Z. Elektrochem. **47**, 721 (1941); **48**, 686 (1942).

[4] Kuhn und Rudy, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 892 (1934).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 286 (1952). Univ. Genf.

nitriert wird. Hierzu werden einige Hundertstel Milliliter einer Tryptophanlösung (0,2 g/Liter) bei nicht mehr als 0,5 ml min Tropfgeschwindigkeit aus einer Mikrobürette abgemessen, bei 70° C vorsichtig zur Trockne gedampft und dann auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zwei Stunden mit 3 m Salpetersäure nitriert (benötigte Menge: für 0,1—0,2 mg Tryptophan 0,5 ml Salpetersäure, für 0,2—0,5 mg etwa 1 ml und für 0,6—0,8 mg etwa 1,2 ml). Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit einigen kleinen Tropfen 3 m Kalilauge auf $p_H \sim 4$ gebracht. Mit möglichst wenig Pufferlösung aus 7,7 ml 0,2 m Dinatriumphosphatlösung und 12,3 ml 0,1 m Citronensäurelösung (p_H 4) wird die Lösung dann in einen Meßzylinder übergeführt und mit Pufferlösung weiter auf 1 oder 2 ml aufgefüllt. Etwa 0,2 ml dieser 10 min mit Wasserstoff belüfteten Lösung genügen zur Füllung der in nebenstehender Abb. 1 in natürlicher Größe wiedergegebenen Mikrozelle zur Aufnahme des Polarogramms. Peinlichste, immer wiederholte Säuberung der Zelle mit konz. Salpetersäure ist dringend erforderlich. Bei 20 cm Hg-Säule und 20 Tropfen je Minute erhält man ein Polarogramm, dessen Stufenhöhen zwischen 0,1 und 0,8 mg Tryptophan annähernd der Konzentration linear proportional sind, so daß vermittels einer Eichkurve Gehalte bis zu 50 μg auf $\pm$ 5 bis $\pm$ 8% und solche von 300 μg auf $\pm$ 4% bestimmbar sind. K. Cruse.

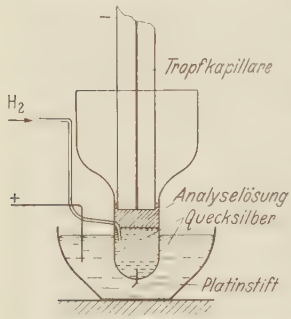


Abb. 1. Mikropolarographiergefäß für 0,2 ml Lösung nach Besso und Mitarb.

Amperometrische Titrationen. *Beispiele für deren vorteilhafte Anwendbarkeit in der Mikroanalyse* gibt Th. D. Parks[1], wobei er sich teils auf die ältere Literatur auf diesem Gebiete[2], teils auf die von ihm bereits früher beschriebenen Verfahren[3] bezieht. R. Lang.

A. Liberti und Elena Cervone[4] beschreiben die *amperometrische Bestimmung von Thioharnstoff mit Jodlösung*. Da der Diffusionsstrom von 10^{-1} m—10^{-5} m Jodlösungen in 0,1 m Schwefelsäure mit 0,02% Gelatine an der rotierenden Platinelektrode bei + 0,05 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) der Jodkonzentration proportional ist, kann nicht nur Thiosulfatlösung (in 0,1 m Kaliumnitratlösung und bei + 0,15 V), sondern auch Thioharnstoff quantitativ amperometriert werden, wenn nur in verdünnter Lösung gemessen wird (unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ m), wobei Jod nach L. Protopopescu und D. Nedioglu[5] quantitativ zu Jodwasserstoff reduziert wird. Der Fehler der Analyse liegt bei etwa 1%. K. Cruse.

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln. In der Reihe seiner Arbeiten[6] befaßt sich J. S. Fritz[7] mit der *Titration von Enolen und Imiden* in Dimethylformamid oder Äthylendiamin. *Arbeitsweise.* A. Zwei Tropfen Thymolblau (0,3 g

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 553 (1952). Stanford Res. Inst., Stanford, Calif. (USA).

[2] Vgl. u. a. diese Z. **128**, 313 (1948).

[3] Vgl. Th. D. Parks und E. J. Agazzi, Analyt. Chemistry **22**, 1179 (1950); vgl. diese Z. **134**, 72 (1951 52); Th. D. Parks und L. Lykken, Analyt. Chemistry **22**, 1444, 1503, 1505 (1950); vgl. diese Z. **135**, 148, 153 (1952).

[4] Ann. Chimica **42**, 491 (1952). Chem. Inst., Univ. Rom.

[5] Chim. et Ind. **57**, 454 (1947).

[6] Vgl. u. a. die Z. **137**, 217 (1952 53); **138**, 58, 59, 60 (1953); **139**, 388 (1953).

[7] Analyt. Chemistry **24**, 674 (1952). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

in 100 ml Methanol gelöst) oder Azoviolett (gesättigte Lösung von p-Nitrobenzolazoresorcin in Benzol) fügt man zu 10–20 ml Dimethylformamid und titriert mit 0,1 n bis 0,2 n Natriummethylatlösung[1] auf reines Blau zwecks Neutralisierung von sauren Verunreinigungen. Das so vorbehandelte Lösungsmittel fügt man nun zur Probe in ein bedecktes Becherglas und titriert wieder auf reines Blau. Die Natriummethylatlösung wird auf Benzoesäure eingestellt, wobei jedoch 25 ml Dimethylformamid verwendet werden. B. Zwei Tropfen o-Nitroanilin (0,15 g in 100 ml Benzol gelöst) fügt man zu 20 ml Äthylendiamin und titriert mit Natriummethylatlösung bis zum Farbwechsel von Gelb nach Orangerot. Das Ganze fügt man zur Probe und titriert neuerdings. Die besten Resultate erhält man, wenn nicht mehr als 4 ml Maßlösung verbraucht werden. — Anwendbarkeit. Enole des Typus A—CH_2—A′, in denen A und A′ Gruppen elektrophilen Charakters sind,

O O O O

wie —C—R, —C—H, —C—OR, —C—NHAr oder —CN lassen sich in Dimethylformamid (Azoviolett als Indicator) gut titrieren. Das schwach saure Cyanacetamid ist nur in Äthylendiamin (o-Nitroanilin als Indicator) bestimmbar. Verbindungen des Typus A—CH_2—CH_2—A′ und Diketone vom Typus des Diacetyls können nicht titriert werden. Imide vom Typus A—NH—A′, in denen A und A′ wiederum die vorhin genannten elektrophilen Gruppen sind (ausgenommen —CN), geben sehr scharfe Endpunkte. Enthält A oder A′ auch die Amido- oder Imidogruppe, dann ist der Erfolg der Titration ungewiß. So gibt Acetylharnstoff keinen brauchbaren, dagegen Hydrantoin einen ausgezeichneten Azoviolett-Endpunkt. Der saure Charakter von Imiden kann unter gewissen Bedingungen durch die Phenylgruppe, ferner durch die Thionylgruppe und durch Substitution der Carbonylgruppe mit Thiocarbonyl soweit erhöht werden, daß zu schwach saure Imide titrierbar werden. — Dimethylformamid löst die meisten Enole und Imide. Solche Lösungen dürfen wegen der Zersetzlichkeit des Lösungsmittels nicht erwärmt werden. Die in diesem Medium schwer löslichen Verbindungen löst man in Äthylendiamin, so z. B. Theobromin, das auch im Beisein von Coffein quantitativ titriert werden kann. Die Titrationen werden durch saure Verbindungen aller Art und durch reaktives Halogen gestört. Wasser in Dimethylformamid wirkt schädlich. Geringe Wassermengen stören nicht in Äthylendiaminlösung. R. Lang.

Über potentiometrische Messungen in nichtwäßrigen Lösungen, bei denen sich die Verwendung von Standardbezugselektroden und Salzbrücken erübrigt, berichtet E. Bishop[2]. Ausgehend von der Überlegung, daß das Potential einer Bezugselektrode bei Titrationen nicht bekannt sondern nur konstant sein muß, daß sogar eine Änderung ihres Potentials erträglich ist, wenn sie an solch einer „Indicatorelektrode" nur gegenüber den Potentialänderungen an der „Reaktionselektrode" hinreichend klein ist, werden die Glas-, die Antimon- und auch die Platin-Elektrode als „Bezugsindicator" verwendet und in Lösungen gemessen, die bezüglich der für die Wirksamkeit dieser Elektroden notwendigen Ionen gepuffert sind. Diese Bezugsindicatoren werden an argentometrischen Titrationen mit 0,1 n Silbernitratlösung in 0,1 n Salpetersäure mit einem Silberdraht als Reaktionsindicator in 0,1 n Salpetersäure mit 120 ml 0,1 n Schwefelsäure auf 25 ml Probelösung geprüft. Chloride, Bromide, Jodide und Rhodanide lassen sich gegen sämtliche drei Indicatorelektroden vorzüglich titrieren (auf 0,003%). Allerdings wird die Antimonelektrode nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes versilbert, so daß die Potentialdifferenz dann

[1] Bereitung der Natriummethylatlösung nach J. S. Fritz u. Lisicki: Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952/53).

[2] Analyst (London) **77**, 672 (1952). Univ. Durham, Newcastle-on-Tyne (England).

stark abfällt. Die Titration selbst wird jedoch nicht gestört, wenn die Titrierlösung in kleinen Mengen zugefügt wird. Am Platinindicator treten die geringsten Potentialsprünge auf.

Verwendet man Redoxsysteme zur Stabilisierung des Bezugsindicators, so treten Störungen auf, vor allem als „Chromat-Fehler", deren Ursache noch nicht geklärt ist. In sämtlichen Ketten findet eine überraschend schnelle Einstellung der Gleichgewichtspotentiale statt. Sie ist verzögert, wenn in Äthanol titriert wird, in dem sich eine p_H-Stabilisierung auffälligerweise erübrigt, die außerdem die Einstellgeschwindigkeit nur noch herabsetzt. Die Äquivalenzpunkte sind durch Potentialsprünge von mehreren hundert Millivolt gekennzeichnet, bei der Antimonelektrode fällt der Versilberungsbeginn mit dem Äquivalenzpunkt zusammen, so daß die Titrationskurven dort sehr scharfe Maxima besitzen, Auch in Äthanol liefert die Platinelektrode die kleinsten Potentialsprünge. Der Titrationsfehler liegt hier wie bei volumetrischen Messungen zwischen 0,1 und 0,2%. K. Cruse.

Ionenaustausch. *Die Verwendung von Anionenaustauschern in der Analyse* untersuchen J. D'Ans, E. Blasius, H. Guzatis und U. Wachtel[1] in Fortsetzung früherer Versuche[2]. Vorzugsweise wird der stark basische Austauscher Permutit ES benutzt. — *Alkalimetrische Bestimmung wäßriger Salzlösungen.* Es werden mit guten Erfolgen zahlreiche Salze anorganischer und organischer Säuren quantitativ untersucht, indem die im Durchlauf befindliche freie Base mit Säure titriert wird. Insbesondere lassen sich auch solche Salze untersuchen, bei denen mit gewissen Kationenaustauschern Schwierigkeiten auftreten (z. B. Bromat, Jodat, Chromat, Molybdat, Vanadat, Carbonat, Nitrit). Bei der Nitritbestimmung werden zu hohe Werte gefunden, wenn die Nitritlösung gegen Permanganat eingestellt war. Hierbei werden die im Nitrit vorhandenen kleinen Nitratmengen nicht erfaßt, die jedoch beim Austauscherverfahren mitbestimmt werden. Eine Kombination beider Verfahren erlaubt also die Nitratbestimmung in Nitrit. Auch Salze mit großen organischen Anionen tauschen quantitativ aus (z. B. Anthrachinonsulfonsäuren). — *In nichtwäßrigen Lösungsmitteln* ist der Austausch auch geprüft worden. In methanolischer Lösung werden untersucht: LiCl (Anionen- und Kationenaustauscher), KJ (Anionenaustauscher), Cd- und Cu-chlorid (Kationenaustauscher). Aus den Angaben geht nicht hervor, ob der Methylalkohol absolut war, denn bei Versuchen mit Äthanol wird 80 bzw. 96%iges Äthanol angewendet, so daß von wasserfreiem Medium nicht gesprochen werden kann. In Methanol und in Äthanol ist der Austausch quantitativ (in Äthanol bei NaBr, KJ und $CuCl_2$). In n-Propylalkohol, Äther und Aceton ist kein quantitativer Umsatz beobachtet worden, aber in Nitrobenzol tauschen $FeCl_3$ bzw. $SnCl_4$ am Kationenaustauscher quantitativ aus. — *Mikrobestimmung von Sulfat.* Die Säule (1 × 10 cm) enthält 3—5 ml Permutit ES. Dieser wird mittels 100 ml n KJ-Lösung in die Jodidform gebracht. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 0,5—0,75 ml/min. Die durch die zu bestimmende Menge Sulfat-Ion in Freiheit gesetzte Jodidmenge wird nach J. L. Goldberg[3] in 50 bis 70 ml Durchlauf (+ Waschwasser) mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. 10 mg Sulfat/Liter können mit einer Genauigkeit von ± 2% bestimmt werden. Hierbei ist zu beachten, daß auch das Carbonat des Wassers Jodid freimacht. Es muß deshalb in einem Blindversuch der Carbonatgehalt des Wassers ermittelt werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die nach dem Austauscherverfahren erhaltenen Werte für

[1] Chemiker-Ztg. **76**, 811, 841 (1952). Techn. Univ., Berlin-Charlottenburg.

[2] D'Ans, J., u. E. Blasius: Naturwissenschaften **36**, 236 (1951); vgl. diese Z. **135**, 290 (1952).

[3] Mikrochemie **14**, 161 (1934); vgl. diese Z. **100**, 431 (1935).

den Carbonatgehalt des Wassers mit den Werten übereinstimmen, die nach anderen Verfahren erhalten werden. Das Verfahren arbeitet mit Dowex 1 bzw. 2 nicht befriedigend.

C. Calmon[1] benutzt die *Änderung des Volumens eines Ionenaustauschers* in Abhängigkeit vom gebundenen Kation *als analytisches Hilfsmittel*. Es wird ein sulfoniertes Styrol-Harz, das mit 1% Divinylbenzol vernetzt ist, benutzt (*Permutit QX*). Die Volumenänderung wird entweder an der Säule (Austauscher in 10 ml-Bürette) oder an einzelnen Körnern unter dem Mikroskop gemessen (Einzelheiten im Original). Die Messung in der Säule dauert nur wenige Minuten. *Einwertige Kationen* (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NH_4^+) geben keine Schrumpfung, *zweiwertige* (Mg^{++}, Ca^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Mn^{++}) eine solche von durchschnittlich 53%, *dreiwertige* (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) eine von etwa 80%. Steigende Konzentration der Lösungen bewirkt zunehmende Schrumpfung in der Art, daß bei Auftragung des Logarithmus der Konzentration gegen das Säulenvolumen eine gerade Linie für Konzentrationen bis 1 n erhalten wird. — *Anwendungsbeispiel.* Eine mit Lösungen bekannten Gehaltes an Calcium geeichte Säule wird mit natürlichem, Ca und Mg enthaltendem Wasser beschickt. Die aus den Schrumpfungswerten abgeleiteten Gehalte an Ca stimmen mit den auf analytischem Wege gewonnenen innerhalb von 4% überein. — Das Verfahren kann mit Vorteil für die Feststellung des Durchbruches bei Wasserenthärtungsanlagen benutzt werden.

Bei der Prüfung des Verfahrens der *alkalimetrischen Bestimmung von Phosphat nach der Abtrennung des Calciums durch Ionenaustausch* gelangen B. H. Kindt, E. W. Balis und H. A. Liebhafsky[2] zu folgenden Ergebnissen: Dowex 50 ist besser brauchbar als Amberlite IR 100. Es ist wichtig, bei der Titration CO_2 fernzuhalten. Eine Menge von 1 mg Ca^{2+} oder 10 mg Sb^{3+} stört die Bestimmung nicht wesentlich, während 10 mg Ca in 200 ml erhebliche Fehler hervorrufen[3].

Die Trennung der Säuren des Citronensäure-Zyklus durch Anionenaustauschchromatographie untersuchen H. Busch, R. H. Hurlbert und R. van Potter[4] im Zusammenhang mit Versuchen an Rattentumoren. Der Anionenaustauscher Dowex 1 wird mittels Natriumformiatlösung in die Formiatform gebracht. Er befindet sich in einer Säule von 11,5 cm Höhe und 1 cm Durchmesser. Die unter einem Druck von 3—5 pounds je Quadratzoll stehende Lösung wird in einer automatischen Apparatur in Fraktionen von etwa 2 ml zerlegt. Durch eine Mischvorrichtung wird die zur Elution der Säuren verwendete 6 n Ameisensäure so verdünnt, daß zuerst eine 0,1 n Säure die Säule verläßt, und daß erst in der 140. Fraktion 5 n erreicht wird. Die Säuren erscheinen in folgender Ordnung: *Glutamin-* und *Asparaginsäure*, *Milchsäure*, *Bernsteinsäure*, *Maleinsäure*, eine Mischung von *Brenztraubensäure*, *Malonsäure*, *Citronensäure* und *Isocitronensäure*, *Fumarsäure*, *α-Ketoglutarsäure*, *cis-Aconitsäure*. Aus der Mischung mit Brenztraubensäure wird diese als 2, 4-Dinitrophenylhydrazon extrahiert, und die anderen Säuren werden chromatographisch an Silicagel getrennt. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 100%, mit Ausnahme bei α-Ketoglutarsäure und cis-Aconitsäure. Zur Verwendung als quantitatives Trennungsverfahren dürften eingehendere Studien nötig sein.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1456 (1952). Res. Lab., Permutit Co., New York, N.Y.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1501 (1952). Res. Lab., General Electric Co., Schenectady, N. Y, (USA).

[3] Vgl. auch K. Helrich u. W. Rieman III: Analyt. Chemistry **19**, 651 (1947); vgl. diese Z. **133**, 206 (1951). — Goudie, A. J., u. W. Rieman III: Analyt. Chemistry **24**, 1067 (1952); vgl. diese Z. **138**, 428 (1953).

[4] J. biol. Chemistry **196**, 717 (1952). Medical School, Univ. Madison, Wisc., (USA).

Die Trennung von Ketonen mittels Ionenaustausches in der Hydrogensulfitform (Amberlite IRA 400) untersucht E. Sjöström[1] unter Anwendung der früher beschriebenen Technik[2]. Die Durchlaufsgeschwindigkeit beträgt etwa 1 ml/min, außer bei Mesityloxyd und Benzalacetophenon, bei denen sie kleiner gehalten wird. — Acetophenon und Benzophenon werden vom Austauscher nur schwach, Campher wird gar nicht zurückgehalten. Hierbei sind die Stoffe in 95%igem Äthanol gelöst. Mesityloxyd in wäßriger Lösung und dasselbe Keton und Benzalacetophenon in 95%igem Äthanol werden nur bei sehr geringer Durchlaufgeschwindigkeit quantitativ gebunden (0,4 ml bzw. 0,9 ml/min). Cyclohexanon wird fast quantitativ (etwa 99%) gebunden und durch heißes Wasser langsamer als Aceton und Methyläthylketon freigemacht. — *Trennung von Aceton und Mesityloxyd.* Ein Lösungsgemisch von Aceton und Mesityloxyd in 50 ml Wasser wird mit 0,4 ml/min durch die Säule geschickt. Das Aceton wird durch 400 ml Wasser (60° C) eluiert und durch das Salicylaldehydverfahren bestimmt. Das Mesityloxyd wird durch 400 ml n NaCl bei Raumtemperatur in Freiheit gesetzt und ebenfalls durch das Salicylaldehydverfahren bestimmt. Bei Anwendung von je 250 mg Aceton und Mesityloxyd wurden 246 mg bzw. 247 mg von beiden wiedergefunden.

Das Verhalten von Zuckern gegen Hydrogensulfit-Anionenaustauscher untersuchen O. Samuelson und E. Sjöström[3] unter Anwendung der früher beschriebenen Technik[4]. Entsprechend der Zunahme der Bindungsfähigkeit gemäß der Reihe: Fructose < Glucose < Galactose < Mannose ist es möglich, Fructose und Mannose durch Säulenchromatographie aus Wasser zu trennen. Besser gelingt der Versuch aus äthanolischer Lösung (75—95%, Elutionskurven im Original). Als Anwendungsbeispiel beschreiben die Verf. die *Bestimmung reduzierender Zucker in Sulfitablauge.* Um eine Ausfällung der Ca-salze bei Zusatz des Alkohols zur Lauge auszuschalten, wird diese zuerst durch Ionenaustausch „entascht". Nach der Bindung der Zucker an Dowex 2 in der Hydrogensulfitform und Auswaschen der Säule mit Äthanol werden die Zucker durch heißes Wasser eluiert, und das Eluat wird noch über Dowex 2 in der Acetatform geschickt, um Stoffe, welche die Bestimmung der Zucker stören, zu binden. — *Arbeitsvorschrift.* 25 ml Sulfitablauge werden über Amberlite IR-120-H (0,2—0,4 mm, lufttrocken) mit 2 ml/min Durchlaufgeschwindigkeit geschickt. Die Säule (9 × 150 mm) wird mit Wasser gewaschen, bis 50 ml Gesamtflüssigkeit gesammelt sind. Die Hydrogensulfitsäule hat die Abmessung 9 × 250 mm, sie ist beispielsweise gefüllt mit Dowex 2 (0,12—0,30 mm), wird mit 300 ml m $NaHSO_3$-Lösung aktiviert und mit Wasser ausgewaschen, das durch 95%iges Äthanol verdrängt wird. Die Säule reicht für 3 Analysen aus. Die Acetatsäule (9 × 50 mm) ist mit dem gleichen Austauscher gefüllt, der durch 100 ml m Natriumacetatlösung aktiviert und mit Wasser ausgewaschen wird. Der Austauscher kann öfter benutzt werden. 2 ml der „entaschten" Flüssigkeit (= 1 ml der ursprünglichen) werden mit 50 ml 95%igem Äthanol verdünnt und mit 0,5 ml/min durch die Hydrogensulfitsäule geschickt. Man wäscht mit 25 ml Äthanol aus, bringt die Säule in einen Thermostaten von 70° C und verbindet sie mit der Acetat-

[1] Svensk kem. Tidskr. **64**, 301 (1952). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg [Schweden].

[2] Gabrielson, G., u. O. Samuelson: Svensk kem. Tidskr. **62**, 214 (1950); vgl. diese Z. **135**, 291 (1952). — Gabrielson, G., u. O. Samuelson: Svensk kem. Tidskr. **64**, 150 (1952); vgl. diese Z. **138**, 190 (1953). — Gabrielson, G., u. O. Samuelson: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 738 (1952); vgl. diese Z. **139**, 432 (1953).

[3] Svensk kem. Tidskr. **64**, 305 (1952). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg.

[4] Vgl. das vorstehende Referat.

säule. Die Zucker werden nun mit 150 ml Wasser eluiert. Das Eluat passiert sofort die Acetatsäule, die bei Gefahr der Zersetzung des verwendeten Austauschers gekühlt wird. Die reduzierenden Zucker werden nach einem bekannten Verfahren bestimmt. Das Verfahren liefert bessere Werte als die bisher bekannten, weil Störungen durch andere reduzierende Stoffe ausgeschlossen sind. R. Klement.

Papierchromatographie. *Die Tüpfel sollen eng begrenzt sein,* weil dadurch Nachweise und Trennungen sehr verbessert werden. A. J. Ultée jr.[1] bespricht die zur Begrenzung der Tüpfel gebräuchlichen Verfahren, nämlich Aufbringen des Stoffes in konzentrierter Lösung, falls er leicht löslich ist, oder Auftropfen verdünnter Lösungen derart, daß das Lösungsmittel durch einen warmen Luftstrom oder durch Wärmebestrahlung vor Aufbringen eines neuen Tropfens verdampft. Dabei häuft sich der gelöste Stoff großenteils als Ring an der Peripherie des Tüpfels von etwa 1 cm ⌀ an. Dasselbe erreicht man nach Angabe des Verf. sicher und einfacher, indem man auf dem Papier von vornherein einen Ring eines indifferenten Stoffes erzeugt, der später durch Verdampfen oder Extraktion leicht wieder entfernt werden kann. Da die zu untersuchenden Materialien meist in hydrophilen Lösungsmitteln (Wasser, Alkoholen) gelöst sind, darf der als Ring aufgebrachte Stoff von diesen Lösungsmitteln nicht angegriffen werden. Als geeigneter Stoff erwies sich p-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 53° C, Siedepunkt 173° C). Man taucht ein rundgeschmolzenes Glasrohrende von etwa 1 cm ⌀ in die auf etwa 90° C erwärmte Schmelze von p-Dichlorbenzol 0,5—1 cm tief ein, hebt rasch heraus und drückt auf das Filterpapier auf. Es bildet sich ein Ring des sofort erstarrenden Stoffes. Hierauf wird die Lösung des zu untersuchenden Gemisches samt etwaigen Nachbehandlungsreagenzien aufgebracht. Man läßt ruhig verdampfen, und nach einigen Stunden ist auch das p-Dichlorbenzol verschwunden. Bei langer Behandlungsdauer kann der Ring infolge von Rekristallisationsvorgängen (Bildung großer Kristalle) leck werden. Das Auftreten der großen Kristalle kann am sichersten verhindert werden, indem man statt des einfachen Stoffes ein entektisches Gemenge anwendet. Bewährt hat sich ein Gemenge von 52,5% Hexachloräthan und 47,5% Naphthalin, das bei 56,2° C schmilzt[2] und das später durch einen 50° C warmen Luftstrom entfernt werden kann. A. Kurtenacker.

J. Saarnio, E. Niskasaari und Ch. Gustafsson[3] haben in Fortentwicklung der Methode von Ch. Gustafsson, J. Sundman und Th. Lindh[4] ein Gerät erstellt, mit dem die *quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen über eine photographische Aufnahme* erfolgt. Wird das auf Kleinbildfilm aufgenommene Chromatogramm stetig über eine Lichtquelle gezogen und vergrößert abgebildet, und wird der Photostrom einer gegenüberliegenden Photozelle registriert, so entsteht eine Kurve, die ein dem Fleckenzentrum entsprechendes Maximum besitzt. Mit diesem Verfahren wurden folgende Bestimmungen ausgeführt: *Monosaccharide, z. B. ein Gemisch von Galactose, Glucose, Arabinose und Xylose,* werden nach dem Absinkverfahren chromatographiert. Das Elutionsmittel wird durch Lösen von 2,5 g Phthalsäure in 100 ml einer Lösung hergestellt, die sich beim Mischen von 40 Teilen n-Amylalkohol, 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Eisessig als obere Schicht absetzt. Die Flecken werden mit Anilin-Äthergemisch entwickelt. Nach dem gleichen Verfahren werden als *Säuren* analysiert: *Metahemipinsäure, Isohemipinsäure, Veratrumsäure und Trimethylgallussäure.* Die 22 cm breiten Papierstreifen (Whatman Nr. 1) — für 5 Proben im Abstand von 4 cm — werden zuvor 2 Tage mit Alkohol

[1] Chem. Weekbl. **1952**, 821 [Holländisch].
[2] Möller, H.: Seifen, Öle, Fette, Wachse **77**, 293 (1951).
[3] Suomen Kemistilehti Ser. B. **25**, 25 (1952). Keskuslab. Helsinki (Finland).
[4] Paper and Timber (Helsinki) **33**, 1 (1951).

und Ätznatron (5 g je 500 ml Alkohol) extrahiert; mit einem Gemisch von Alkohol (von Ätznatron abdestilliert), Wasser und 25%igem Ammoniak im Volumverhältnis 40:7:3 wird 17 Std bei 25° C entwickelt. Die lufttrockenen Chromatogramme werden dann bei 80° C getrocknet (15 min). Die Streifen werden hierauf schnell durch eine Lösung von 1 g Anilin, 1 g Xylose (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 100 ml Methanol gezogen, die Anfärbung wird schließlich während 30 min bei 105° C zu Ende entwickelt und nach 12 Std Aufbewahren im Dunkeln photographiert und photometriert. Da die Kurvenfläche für alle diese Säuren der Konzentration linear proportional ist (bei Monosacchariden muß mit Standardlösungen geeicht werden), gelingt die Analyse von Mengen zwischen 50 und 300 μg mit 5% Genauigkeit. Die R_f-Werte betragen in der oben angegebenen Reihenfolge 0,44, 0,52, 0,74 und 0,80.

Vanillin und Syringaaldehyd (aus Lignin erhalten) lassen sich nach J. E. Stone und M. J. Blundell[1] in gleicher Weise analysieren: Man chromatographiert 1 Tag mit einem Gemisch von Äthanol, n-Butanol, Wasser und 25%igem Ammoniak im Volumverhältnis 80:80:29:11, färbt mit einer gesättigten Lösung von 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure an und photographiert. 10—100 μg Syringaaldehyd werden mit 5%, 10—200 μg Vanillin mit 8% Genauigkeit erfaßt. Die R_f-Werte betragen 0,57 bzw. 0,63.

Nach Angaben von A. Weiss, S. Fallab und H. Erlenmeyer[2] können *Uran, Kupfer und Eisen in Toubernit* [$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$] und in *Pechblende* in folgender Weise *papierchromatographisch getrennt* und halbquantitativ bestimmt werden: 0,28 g Toubernit (oder etwa 1 g Pechblende) werden sauer aufgeschlossen, mit 3 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und auf 25 ml (bzw. 100 ml) aufgefüllt. Etwa 0,01 ml dieser Lösung werden auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgegeben. Daneben werden 3 Reihen Eichproben aufgebracht, die 5 bis 80 μg Uran, 10 bis 160 μg Kupfer bzw. ebenso viel Eisen in abgestuften Konzentrationen enthalten. Dann wird aufsteigend 20 Std mit 96%igem Äthanol und 4 n Schwefelsäure im Verhältnis 4:1 entwickelt. Das mit dem Föhn getrocknete Chromatogramm wird mit 0,5 n Kaliumferrocyanidlösung besprüht (UO_2^{--} wird braun, Fe^{+++} blau und Cu^{++} rotbraun). Die Größe der Flecken (R_f 0,72, 0,57 und 0,41) ist so deutlich konzentrationsabhängig, daß eine unbekannte Konzentration durch Vergleich mit den Eichfleckengrößen auf $\pm 20\%$ genau bestimmt werden kann.

T. Kariyone, Sh. Shimizu und Y. Hashimoto[3] haben parallel zu G. Zimmermann und K. Nehring[4], L. Rutter[5] und K. V. Giri und N. A. N. Rao[6] eine *ringpapierchromatographische Methode* entwickelt und sie auf die *Bestimmung von Methanol neben Äthylalkohol* (als Xanthogenat) sowie von *R-Säure neben G-Säure* angewendet. — Wird nach Aufgeben der Substanzprobe auf das Zentrum eines 11 cm-Rundfilters getrocknet und im Exsiccator in Entwickleratmosphäre mit einem Zufluß von 5—10 Tropfen Entwickler je Minute horizontal chromatographiert, so ist während 30—40 min eine Ausbreitung des Entwicklers auf einen Kreis von 7—8 cm ⌀ erreicht und die Entwicklung beendet. Die Auswertung der Chromatogramme kann durch Ausmessen der Zonenflächen erfolgen; als zweckmäßiger wird Ausschneiden der Zone, Extraktion mit 5%iger Hydrogencarbonatlösung und

[1] Analyt. Chemistry **23**, 771 (1951); vgl. diese Z. **136**, 396 (1952).
[2] Helv. chim. Acta **35**, 1588 (1952). Anst. f. anorg. Chem., Univ. Basel.
[3] Nature (London) **170**, 422 (1952). Inst. Pharm., Univ. Kyoto., Inst. Phytochemistry, Kobe College Pharm.
[4] Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).
[5] Nature (London) **161**, 435 (1948); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).
[6] Nature (London) **169**, 923 (1952).

anschließende colorimetrische Analyse empfohlen. Als Entwickler hat sich in beiden genannten Beispielen mit 5%iger Hydrogencarbonatlösung gesättigtes Butanol bewährt. Die Kennzeichnung des Äthylxanthogenats (die Methylverbindung wandert kaum) erfolgt mit GROTE-Reagens, die der R- und G-Säure mit diazotierter Naphthionsäure. K. CRUSE.

Als neue Sprühreagenzien für Tüpfelflecke von Zuckern empfehlen L. SATTLER und F. W. ZERBAN[1] entweder eine 0,3%ige alkoholische Lösung von *p-Aminohippursäure* oder eine 3%ige *Phthalsäurelösung*. Bei dem ersten Reagens ist 8 min lang auf 140° C zu erhitzen. Im UV-Licht liefern Hexosen und Pentosen eine starke orangefarbene Fluorescenz von hoher Empfindlichkeit und Beständigkeit, die noch Zuckermengen von 1 μg zu erkennen gestattet. — Phthalsäure läßt unter der UV-Lampe noch den Nachweis von 0,25 μg Glucose und 1 μg Fructose zu (gegenüber der 4—5fachen Mindestmenge im gewöhnlichen Licht), wobei gleichfalls orangerote Fluorescenz bzw. ebensolche Flecke auftreten. Reduzierende Disaccharide (Maltose, Lactose) und leicht hydrolysierbare, nicht reduzierende Zucker (Raffinose, Saccharose) werden miterfaßt. R. KLOCKMANN.

Der papierchromatographische Nachweis von Ketosäuren der Zuckerreihe (*5-Ketogluconsäure, 5-Ketomannonsäure, 2-Ketoarabonsäure, 2-Ketogluconsäure, 2-Ketoidonsäure, 2-Ketogalactonsäure, 2-Ketomannoheptonsäure, x-Ketoglucoheptonsäure* und *x-Ketogalactoheptonsäure* beide aus Gärungsversuchen]) wurde von K. MACEK und M. TADRA[2] bearbeitet. Die Verf. benutzten Whatmanpapier Nr. 1, auf das sie Mengen von 3—5 μl 2%iger Ketosäurelösungen (entsprechend 60—100 μg) tüpfelten. Vor dem Chromatographieren kamen die Papierstreifen auf 1 Std in eine mit der wäßrigen Phase gesättigte Kammer. Bei Verwendung von Phenol als mobile Phase wurde im Dunkeln chromatographiert (16—20 Std lang), bei Benutzung von n-Butanol oder Essigsäureäthylester betrug die Dauer gewöhnlich 40 Std. Die Temperatur schwankte zwischen 17 und 19° C. Die Streifen wurden dann 10—15 min lang bei 105° C getrocknet. Zurückbleibende geringe Mengen organischer Lösungsmittel oder Säuren stören die Nachweisreaktionen nicht. Als mobile Phasen bewahrten sich am besten Systeme aus drei Komponenten, von denen eine eine starke organische Säure ist. Hier seien genannt: n-Butanol-Wasser-Ameisensäure (10:5:1), Äthylacetat-Wasser-Ameisensäure (10:4:2), Propanol-Methylbenzoat-Ameisensäure-Wasser (7:3:2:5) und mit Wasser gesättigtes Phenol mit 1% Ameisensäure. Als Reagens wurde eine Lösung von 0,93 g Anilin und 1,66 g Phthalsäure in 100 ml mit Wasser gesättigtem n-Butanol verwendet[3]. Nach dem Sprühen wurde bei 105° C 5 min getrocknet. — *2-Ketopentonsäure, 2-Ketohexonsäure* und *2-Ketoheptonsäure* geben rotviolette, 5-Ketohexonsäuren gelbe bis braune Tüpfel. Ferner wurde zum Nachweis eine 0,2 m Lösung von m-Phenylendiamin in 76 Vol%igem Äthanol[4] sowie eine 0,05%ige Lösung von o-Phenylendiamin in 10%iger wäßriger Trichloressigsäure[5] benutzt. Mit m-Phenylendiamin geben 2-Ketosäuren orangefarbene bis rote Tüpfel mit Orangefluorescenz, 5-Ketosäuren und x-Ketoheptonsäuren gelbe (mit gelber bzw. gelbgrüner Fluorescenz). Das mit dem

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1862 (1952). Brooklyn College, Brooklyn u. Sugar Trade Lab., New York.

[2] Chem. Listy **46**, 450 (1952) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmazie u. Biochem., Prag.

[3] PARTRIDGE, S. M.: Nature (London) **164**, 443 (1949).

[4] CHARGRAFF, E., C. LEVINE and CH. GREEN: J. biol. Chemistry **175**, 67 (1948).

[5] WIELAND, TH., u. E. FISCHER: Naturwissenschaften **36**, 219 (1949); vgl. diese Z. **131**, 62 (1950).

o-Phenylendiaminreagens besprühte Chromatogramm wird nur im filtriertem UV ausgewertet. Die 2-Ketosäuren fluorescieren gelbgrün, die 5-Ketosäuren blaugrau.
H. Freytag.

Für die papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Stereoisomeren (α, β, γ und δ) im technischen Hexachlorcyclohexan (Benzolhexachlorid) haben P. Moynihan und P. O'Colla[1] Essigsäureanhydrid als stationäre und n-Hexan als bewegliche Phase verwendet. Das Chromatogramm wurde durch Besprühen mit einer Lösung von Eisen(II)-sulfat in Essigsäure und Erhitzen entwickelt. L. C. Mitchell[2] imprägniert das Papier durch Besprühen mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid, verwendet als bewegliches Lösungsmittel handelsübliches Octangemisch (*nicht* 2, 2, 4-Trimethylpentan), das mit Acetanhydrid fast gesättigt ist (100 + 6 Vol.) und bevorzugt für das Sichtbarmachen das Besprühen mit n Kalilauge in Methanol, Erhitzen auf 130—133° C (Bildung von Chlorid), Stehenlassen über Nacht (wichtig!), Besprühen mit einer 0,05 n Silbernitratlösung in verdünnter Salpetersäure (1 + 3) und schließlicher Bestrahlung mit Sonnenlicht (Bildung brauner Silberflecke). Die R_f-Werte der 4 Isomeren ändern sich mit der Jahreszeit (Raumtemp.) β: 0,23—0,43; δ: 0,38—0,59; γ: 0,54—0,71; α: 0,62 bis 0,81. Zur sicheren Identifizierung entwickelt man daher am besten gleichzeitig mit der Probe das Chromatogramm der bekannten reinen Isomeren. Bis zu 10 µg von jedem Isomeren einschließlich der relativ alkalistabilen β-Verbindung lassen sich nach der Methode klar trennen und erkennen.

Das Verfahren läßt sich nach L. C. Mitchell[3] mit Hilfe der gleichen Reagenzien auf alle Halogenverbindungen anwenden, die unter den Versuchsbedingungen wenigstens 1 Halogenatom abspalten. Von den bisher bekannten Halogeninsecticiden tun dies nicht: Aldrin, Isodrin, Dieldrin und Endrin. Sämtliche Halogeninsecticide einschließlich der vier letztgenannten lassen sich jedoch im Papierchromatogramm auf folgende Weise sichtbar machen: 1. Besprühen mit 0,05 n Silbernitratlösung in 95%igem Äthanol und etwa ½ Std an der Luft trocknen. 2. Besprühen mit 37%iger Formaldehydlösung und ½ Std trocknen. 3. Besprühen mit n Kalilauge in Methanol, wenige Minuten trocknen lassen und ½ Std auf 130 bis 133° C erhitzen. 4. Besprühen mit einer Mischung aus gleichen Raumteilen konz. Salpetersäure und Perhydrol, an der Luft trocknen lassen, bis die Salpetersäure verdampft ist (über Nacht). 5. Der Sonne oder hellem Tageslicht bis zur Entwicklung der Flecken aussetzen.
W. Fischer.

Eine einfache papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Cystin in Weizengliadin-Hydrolysaten gibt A. Pereira[4] bekannt. Das Verfahren ist eine Anwendung der früher beschriebenen Mikromethode zur Bestimmung von Aminosäuren[5] und eignet sich besonders für die serienmäßige Bestimmung von Cystin und anderen Aminosäuren. Ausführung: 1 g Protein wird am Rückflußkühler etwa 30 Std mit 20 ml 5 n Salzsäure hydrolysiert. Die genaue Hydrolysendauer wird entweder durch Bestimmung des Aminostickstoffs nach van Slyke oder durch Cystinbestimmung ermittelt. Dann dampft man das Hydrolysat im Vakuum bei einer 50° C nicht überschreitenden Temperatur bis zu einem dicken Sirup ein und wiederholt diesen Prozeß zweimal. Der Sirup wird dann quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und in einem Eisschrank aufbewahrt. Für jede Bestimmung

[1] Chem. and Ind. **407** (26. Mai 1951). — J. Sci. Food Agric. **3**, 130 (1952).
[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952). Food & Drug Adm., Federal Secur. Agency, Washington, D. C.
[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 928 (1952).
[4] Cereal Chem. **29**, 478 (1952). Estação Agronómica Nacional, Sacavém, Portugal.
[5] Pereira, A., u. J. A. Serra: Science **113**, 387 (1951).

chromatographiert man 5, 10 oder 15 μl dieser Lösung nach der aufsteigenden Methode mit einem Lösungsmittel, das durch Sättigen einer Mischung von 4 Teilen Butanol und 1 Teil Eisessig mit Wasser bereitet wird. Bei Serienbestimmungen setzt man in 4—5 cm Abstand abwechselnd je einen Tropfen der Hydrolysate und 1 Tr. einer Standardlösung von Cystin (oder der entsprechenden Aminosäure) von etwa gleicher Konzentration auf den Papierstreifen. Man läßt das Lösungsmittel 32—36 cm hoch steigen (48—60 Std). Dann trocknet man die Streifen 24 Std bei Zimmertemperatur mit Hilfe eines Ventilators und schließlich nicht länger als 5 min bei 80—100° C. Die Aminosäureflecken werden im UV-Licht mit einem Bleistift markiert und unter Benutzung einer Pinzette ausgeschnitten (Berühren mit den Fingern ist zu vermeiden). Dann bringt man die ausgeschnittenen Flecke in trockene 10 ml-Meßkolben und fügt je 0,25 ml einer frisch bereiteten 0,1%igen wäßrigen Ninhydrinlösung und einer Veronal-Salzsäurepufferlösung von p_H 7 hinzu (5,36 Vol. 0,1 m Veronalnatriumlösung + 4,64 Vol. 0,1 n Salzsäure). Zur Farbentwicklung stellt man die mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen 15 min lang bis zum Hals in ein Heizbad aus gesättigter Kochsalzlösung von einer Temperatur von 103—105° C und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Dann kühlt man sie sofort 5 min lang in fließendem Wasser ab, füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und schüttelt um. Nach 5 min photometriert man in einer 2 cm-Küvette bei 550 mμ. Zur Aufstellung einer Eichkurve benutzt man Standardlösungen, die neben Cystin etwa soviel der anderen Aminosäuren enthalten, wie die Proteinhydrolysate.

H. Sperlich.

Bei der papierchromatographischen Untersuchung von Ergotoxin und Ergotinin konnte in einer vorläufigen Mitteilung A. M. Berg[1] zeigen, daß das Ergotoxin aus den von Stoll auf Grund anderer Untersuchungen angenommenen Komponenten Ergocornin, Ergokryptin und Ergocristin besteht. Er arbeitete circularchromatographisch unter Verwendung von gepuffertem Filtrierpapier (Schleicher u. Schüll, McIlvaine-Puffer, p_H 3) und einem Gemisch aus 90% Benzol und 10% Methanol, das mit Wasser gesättigt war. Die Alkaloide erscheinen dabei als kreisförmige Banden in der angegebenen Reihenfolge von innen nach außen. Bei der in gleicher Weise vorgenommenen papierchromatographischen Untersuchung von Ergotinin wurde nur eine Bande gefunden, die mit der von Ergocristinin identisch ist.

L. Acker.

Für die papierchromatographische Trennung von Steroid-Sapogeninen und ihren Acetaten verwenden E. Heftmann und Alma Levant Hayden[2] als Lösungsmittel Zweiphasensysteme aus Wasser und unpolaren organischen Lösungsmitteln, denen zur Erhöhung der Mischbarkeit Alkohol zugesetzt wird, z. B. Petroläther-Toluol-Äthanol-Wasser im Verhältnis 400:50:10:90 oder 300:100:10:90 oder 200:100:30:70 oder 100:100:30:70 (weitere Gemische im Original). Zur Sichtbarmachung der Sapogenine auf dem Papier eignen sich folgende Sprühreagenzien: 1. 25% Trichloressigsäure in Chloroform. Nach dem Besprühen wird das Papier 20 min bei 100° C getrocknet. Die Sapogenine geben fluorescierende, im Tageslicht gelb oder grün erscheinende Flecke. Die Nachweisempfindlichkeit der Fluorescenzreaktion beträgt 1—5 μg. 2. 2%ige Suspension von Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung. Man zentrifugiert heparinisiertes Meerschweinchenblut, verwirft das Plasma und wäscht die Blutkörperchen mit dem gleichen Volumen physiologischer

[1] Pharmac. Weekbl. **87**, 282 (1952) [Holländisch]. Gemeenteapotheek, 's-Gravenhage.

[2] J. biol. Chemistry **197**, 47 (1952). Nation. Inst. of Health, U. S. Publ. Health Serv., Bethesda, Mlnd., (USA).

Kochsalzlösung. Dann zentrifugiert man wieder und gießt die Salzlösung ab. Nach 3maligem Wiederholen des Waschens suspendiert man die Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung. Das Reagens ist etwa 2 Tage haltbar. Nach dem Besprühen des Papiers erscheinen die Sapogenine je nach ihrer Konzentration als hellere oder dunklere Flecken auf lohfarbenem Untergrund. H. Sperlich.

Die günstigsten Bedingungen für *die papierchromatographische Bestimmung von Thiamin* (*Vitamin* B_1) ermittelten K. Miyaki, H. Momiyama und M. Hayashi[1] in einer Reihe systematisch variierter Versuche. Sie erfolgt demnach am besten an 8 mm breiten, 40 cm langen Papierstreifen mit einem Gemisch aus 10%iger KCl-Lösung und 95%igem Alkohol im Verhältnis 3:2, wenn 50—1000 μg Thiamin als Hydrochlorid je Milliliter zugegen sind. Die Fleckenlänge ist dann dem Doppellogarithmus der Konzentration proportional. Bei höheren Konzentrationen wird vorteilhafter der Logarithmus der Fleckenlänge gegen den Doppellogarithmus der Konzentration aufgetragen und mit einer Eichgeraden verglichen. Es wird — in der englischen Zusammenfassung leider unzureichend — auf eine empirische Gleichung hingewiesen, die eine weitgehend exakte geradlinige Inter- und Extrapolation erlaubt. K. Cruse.

Über den Ersatz von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in der qualitativen Analyse durch organische Sulfide stellten H. Bloemendal und Th. A. Veerkamp[2] Untersuchungen an. Dabei erwies sich das schon wiederholt vorgeschlagene *Thioacetamid*[3] als gut brauchbar. Zur Fällung der Kupfer-Arsengruppe versetzt man die 2 n saure Lösung mit einem kleinen Überschuß an 2%iger Lösung des Reagenses, erhitzt 5 min auf dem siedenden Wasserbad, bringt auf p_H 0,5 (Gelbfärbung eines Mischindicators, der in 100 ml 20%iger Lösung von Isopropanol in Wasser 0,3 g Hämatoxylin und 0,06 g Methylviolett B enthält) und beläßt noch 2 min auf dem Wasserbad. Der aus den Sulfiden von As, Sb, Sn, Hg, Cu, Bi, Pb, Cd bestehende Niederschlag wird wie üblich weiter verarbeitet. Das Filtrat macht man 2 n sauer, fügt Reagenslösung zu, erhitzt 3 min auf dem Wasserbad, macht ammoniakalisch und erwärmt noch 10 min. Der Niederschlag enthält Al, Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Zn. Man kann auch im Filtrat der Kupfergruppe zunächst das vorhandene Thioacetamid durch Zufügen einiger Tropfen konz. Salpetersäure und Kochen zerstören, den Schwefel abzentrifugieren, in der Lösung zunächst mit NH_4OH und NH_4Cl die Hydroxyde von Al, Fe, Cr fällen und erst in deren Filtrat die Sulfidfällung von Co, Ni, Mn, Zn wie angegeben durchführen. Die Prüfung auf Erdalkalien und Alkalien erfolgt nach Zerstören des Thioacetamids wie gewöhnlich. Als Vorzüge des Analysenganges werden angeführt, daß der lästige H_2S-Geruch vermieden wird, die Fällungen gehen rascher, einfacher und die Kosten sind niedriger oder höchstens ebenso hoch wie im H_2S-Gang. — *Thioformamid*[4] kann wie Thioacetamid angewendet werden, die Sulfidfällungen erfolgen sogar rascher und ohne Erwärmen. Die Herstellung des Thioformamids ist aber komplizierter als die des Thioacetamids. Andere Sulfide (Thioharnstoff, Thioglykol-, Thioessig-, Thiosalicylsäure, Thiophosphate) erwiesen sich als unbrauchbar. A. Kurtenacker.

---

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 688 (1952) [Japanisch]; (nach engl. Zus.fass. referiert) Univ. Chiba, Inohana.

[2] Chem. Weekbl. **1953**, 147 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

[3] Vgl. H. Flaschka und H. Jakobljevich, Anal. chim. Acta **4**, 247, 351, 356, 482, 486, 602, 606 (1950); **5**, 60 (1951); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951); **134**, 36 (1951/52); H. Flaschka, diese Z. **137**, 107 (1952/53).

[4] E. Gagliardi und A. Loidl, diese Z. **132**, 33 (1951).

Die Verwendung eines rotierenden Lösungsmittelextraktors (Gegenstromprinzip) für analytische Zwecke wird von R. Spence und R. J. W. Streeton[1] beschrieben. Dieser Mikro-Extraktor, der im wesentlichen aus zwei gleichachsigen Zylindern besteht (wovon der innere rotiert und sich am äußeren die Zuläufe für die wäßrige Lösung und das Lösungsmittel sowie die Abflüsse für Extrakt und Raffinat befinden) wurde in Anlehnung an die rotierende Extraktionssäule von K. Tiedcke[2] und E. Jantzen[3] entwickelt. Nach den Ausführungen über die Arbeitsweise des Extraktors berichten die Verf. über eine Beziehung zwischen Radius des inneren Zylinders, der Weite des ringförmigen Zwischenraumes und der Extraktionsleistung der Säule je Längeneinheit, wobei, was besonders für Mikroanalysen wichtig ist, der Ausdruck bis herab zu den kleinsten Dimensionen anwendbar ist, die noch einen freien Gegenstromfluß zulassen. Wegen Aufbau und Bedienung der Apparatur, die sowohl für kontinuierliche Extraktion als auch für die Extraktion von 1—2 ml-Proben zu verwenden ist, sei auf das Original verwiesen. Die Verf. benutzten diese Apparatur zur *Extraktion von Uran*, die bei Anwendung des kontinuierlichen Verfahrens und bei Verarbeitung von 1—2 ml-Proben quantitativ ist. Die Säulenlänge betrug 10—15 cm. H. Schmidt.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Den Makronachweis von Wasserstoffperoxyd mit Vanillin gründet S. Arrhenius[4] auf die von C. Griebel[5] beschriebene Mikroreaktion. Durch Verwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel (10 mg Vanillin gelöst in 100 ml 70 Vol% Schwefelsäure) an Stelle von Salzsäure gelingt es, den Nachweis makroskopisch und dabei noch empfindlicher zu gestalten. Überschichtet man in einem Reagensglas Vanillin-Schwefelsäure mit einer Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung, so entwickelt sich in der Diffusionszone ein bläulichgrüner Ring, der sich nach der Peroxydschicht hin violett, nach der Schwefelsäureschicht hin orange verfärbt. 3 μg (1 Tropfen 0,01%iges H_2O_2) können noch nachgewiesen an der Ringbildung, nach einstündigem Stehen erkannt werden. Na_2O_2, $K_2S_2O_8$ usw., ebenso mit Peroxyden verunreinigter Äther reagieren in gleicher Weise. Oxydationsmittel, z. B. Chlorat, Chromat, Nitrat, Nitrit, Fe^{III}, Cu^{II}, Chloramin, Nitrobenzol und Pikrinsäure ergeben nicht den grünen Ring. H. Schmidt.

Kalium. *Die Bestimmung mit Natriumtetraphenylborat* (Kalignost) gibt nach Untersuchungen von H. W. Berkhout[6] auch in Gegenwart von Calcium-, Magnesium- und Ammonium-Ionen gute Resultate, wenn man die Ca^{++}- und Mg^{++}-Ionen an Komplexon (Äthylendiamintetraacetat) komplex bindet und die NH_4^+-Ionen mit Formaldehyd zersetzt. Das Verfahren ist in dieser Form auch in Gegenwart von Phosphat und Sulfat brauchbar, ebensowenig stören die in natürlichem Dünger (Stallmist usw.) vorhandenen organischen Stoffe. Die Kalignostmethode ist demnach bedeutend einfacher durchzuführen als die übliche Perchloratmethode, bei

[1] Analyst (London) **77**, 578 (1952). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks England.

[3] Dissert. Hamburg, 1928.

[3] „Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen", Verlag Chemie, Berlin 1932.

[4] Svensk. kem. Tidskr. **64**, 260 (1952).

[5] Mikrochemie **9**, 313 (1931); vgl. diese Z. **91**, 63 (1933).

[6] Chem. Weekbl. **1952**, 909 [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht.

welcher die genannten Beimengungen zunächst entfernt werden müssen und die bei niedrigen Kaliumgehalten (unter 0,5%) in Düngemitteln trotzdem zu hohe Resultate liefert. Der allgemeinen Anwendung des Kalignostverfahrens steht der sehr hohe Preis des Reagenses entgegen. Die Kosten können aber durch Rückgewinnung von Tetraphenylobornatrium aus der acetonischen Lösung des Kaliumsalzes herabgesetzt werden. — *Ausführung.* Man verdünnt die zu untersuchende Lösung mit Wasser auf etwa 100 ml, gibt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung, 10 ml 4%ige Komplexonlösung und tropfenweise 30%ige Natronlauge bis zur Rotfärbung zu. Hierauf erhitzt man zum Sieden, versetzt mit 5 ml 25%iger Formaldehydlösung und fällt tropfenweise unter Rühren mit 10 ml 3%iger Kalignostlösung. Nach Zufügen des Formaldehyds muß die Lösung deutlich alkalisch reagieren. Man filtriert durch einen A_2-Filtertiegel, wäscht im Ganzen fünfmal mit Wasser, trocknet 30 min bei 120° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Kalium beträgt 0,1314. — Von *natürlichen Düngemitteln* kocht man 5 g der fein gemahlenen, gesiebten Probe in einem 250 ml-Meßkolben mit etwa 150 ml Wasser 15 min lang, bringt nach dem Abkühlen auf Volumen und filtriert. Die Kaliumbestimmung erfolgt in 50 ml des Filtrates wie angegeben. Zur *Bestimmung in Mischdüngern* mit bis zu 20% Kaliumgehalt kocht man 2 g Einwaage 15 min mit ungefähr 300 ml Wasser im 500 ml-Meßkolben und verwendet 25 ml des Filtrats für die Weiterverarbeitung.

Zur ungefähren Bestimmung von Kalium in Natriumhexacyanoferrat(II) eignet sich nach P. J. Hol und G. C. H. Leendertse[1] die *Fällung mit Natriumkobalt(III)-nitrit* besser als andere Nachweismethoden. Störende Verunreinigungen im gelben Natriumblutlaugensalz und das Cyanoferrat-Ion selbst werden zunächst mit Silbernitrat entfernt. — Man löst 5 g Probe in Wasser zu 250 ml, versetzt 25 ml dieser Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 50 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, füllt nach dem Umschütteln zur Marke auf und titriert den Silberüberschuß im Filtrat in üblicher Weise mit Rhodanidlösung zurück. Zur eigentlichen Kaliumbestimmung löst man 20 g Probe in einem 100 ml-Meßkolben in 75—80 ml Wasser, versetzt mit der berechneten Menge 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, fügt außerdem noch 3 ml Überschuß davon zu, schüttelt und füllt mit Wasser zur Marke auf. Einen Tropfen des klaren Filtrates versetzt man auf einer schwarzen Tüpfelplatte mit einigen Körnchen $Na_3Co(NO_2)_6$ und rührt mit einem Glasstab um. Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist 0,02% oder mehr K vorhanden. Bleibt der Tropfen klar, so liegt der Kaliumgehalt unter 0,02%. A. Kurtenacker.

Tüpfelreaktionen auf Kupfer, Kobalt und Nickel mit *Isochinolin-Ammoniumthiocyanatreagens* werden von H. F. Schaeffer[2] beschrieben, nachdem der Verf. in früheren Veröffentlichungen[3] gezeigt hatte, daß dieses Reagens zum Mikrokristallnachweis verschiedener Kationen verwendet werden kann. Die Tüpfelnachweise sind noch bei einer Verdünnung von 1:3000 möglich; die Metalle können als Chloride, Acetate, Nitrate oder Sulfate vorliegen, überschüssige Säure soll nicht vorhanden sein. Zink und Cadmium ergeben mit dem Reagens weiße Niederschläge und stören den Nachweis der gefärbten Ionen nicht. Eisen(III) macht durch die entstehende tiefrote Farbe den Nachweis der anderen Metalle unmöglich. — *Ausführung.* Man bringt in die Mitte eines qualitativen Rundfilters (~ 7 cm) einen Tropfen 0,4 m Isochinolinlösung (12,9 g werden in 100 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und auf 250 ml

[1] Chem. Weekbl. **1953**, 114 [Holländisch]. Bedrijfslab. Stikstofbindingsind. „Nederland" N. V., Dordrecht.

[2] Chemist-Analyst **41**, 57 (1952). Univ. Valparaiso, Ind. (USA).

[3] Proc. Indiana Acad. Sci. **60**, 162 (1951); Analyt. Chemistry **23**, 1674 (1951); „Microscopy for Chemists", D. van Nostrand Co., Inc., New York (1952); vgl. diese Z. **137**, 264 (1952/53).

aufgefüllt), nach kurzer Zeit auf die gleiche Stelle einen Tropfen 0,4 m wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung und läßt hierauf trocknen. Anschließend gibt man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung genau in die Mitte des Reagensfleckens. Die Anwesenheit von Kupfer wird durch eine leicht gelblichgrüne Färbung in der Mitte angezeigt, während Kobalt außen einen unregelmäßigen blauen Hof bildet. Zum Nachweis von Nickel hält man nun das Papier einige Sekunden über konz. Ammoniak und gibt einen Tropfen Dimethylglyoximlösung (in Alkohol oder Aceton) auf den Flecken, der sich bei Vorhandensein von Nickel rosa oder rot färbt.

H. Schmidt.

Kupfer- und Cadmiumbestimmung mit 5,6-Benzochinaldinsäure als Reagens. 5,6-Benzochinaldinsäure gibt nach A. K. Majumdar und A. K. Mallick[1] mit *Kupferlösungen* im p_H-Bereich von 0,82—9,40 einen grünen Niederschlag, der bei 110° C getrocknet die Zusammensetzung $Cu(C_{14}H_8NO_2)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ besitzt. Oberhalb 121° C wird Wasser abgegeben und von 168—250° C ist das wasserfreie Salz stabil. Außer Kupfer liefern auch Cd, Co, Ni, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Ag, Hg, Pb, Zr, Th Fällungen (weiß), die sich aber durchwegs in verdünnten Säuren, die der Erdalkalien schon in heißem Wasser lösen. Man kann Kupfer mit einer mittleren Genauigkeit von $\pm$ 0,5% bestimmen. — Über die *Bestimmung von Cadmium und seine Trennung von Kupfer* berichten A. K. Majumdar und A. K. De[2]. Cadmium fällt quantitativ im p_H-Bereich 3,12 bis 9,40, doch ist der Niederschlag nur zwischen p_H 3,12 und p_H 3,85 kristallin und besitzt dann nach dem Trocknen bei 105—110° C die Zusammensetzung $Cd(C_{14}H_8NO_2)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$; bei 125—130° C wird er wasserfrei. Fällungen, die bei $p_H > 3{,}85$ vorgenommen werden, trocknet man bei 165° C und wägt als wasserfreies Salz. — *Ausführung der Kupferbestimmung*[1]. Die zu untersuchende Lösung wird nach dem Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak mit 2 ml 2 n Schwefelsäure (in Anwesenheit von Erdalkalien mit 2 ml 2 n Salpetersäure) angesäuert und auf 180 ml verdünnt. Bei Gegenwart von Tartrat, Citrat, Phosphat, Arsenit und Arsenat säuert man stärker an oder macht mit Soda alkalisch und verdünnt auf 180 ml. Die verdünnte Lösung erhitzt man in jedem Falle zum Sieden, fügt unter Rühren tropfenweise 1%ige wäßrige Lösung von Natriumbenzochinaldat bis zur vollständigen Fällung zu und erhält noch einige Minuten im Sieden. Man läßt absitzen, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser oder wenn nötig mit Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Cu beträgt 0,1189. — *Cadmiumbestimmung*[2]. Man neutralisiert die Cd enthaltende Lösung mit Ammoniak, säuert mit einem Überschuß von 2 ml Essigsäure oder 0,1 n Schwefelsäure an, verdünnt auf 200 ml und fügt zur siedenden Lösung das Fällungsreagens. Nach einigen Minuten weiteren Kochens läßt man absitzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und etwas Alkohol und wägt nach den oben angegebenen Trocknungsarten. Der Cd-Faktor für die wasserfreie Verbindung beträgt 0,2020. — *Trennung des Cadmium vom Kupfer.* Man stellt den p_H-Wert der Kupfer und Cadmium enthaltenden Lösung auf 1,15 bis 1,85 ein, fällt das Kupfer mit dem Reagens und bestimmt im Filtrat und den Waschwässern das Cadmium nach der eben beschriebenen Methode. — Die Genauigkeit der Cd-Bestimmung beträgt $\pm$ 0,3%, die der Trennung je nach dem Mengenverhältnis 0,2—1%.

K. Brodersen.

Bei der elektrolytischen Bleibestimmung als PbO_2 verwenden G. Norwitz und I. Norwitz[3] *Überchlorsäure zur Entfernung störender Substanzen.* In Anwesenheit

[1] J. Indian chem. Soc. **29**, 255 (1952). College of Engng. & Technol., Jadavpur, Calcutta-32.

[2] J. Indian chem. Soc. **29**, 499 (1952).

[3] Metallurgia (Manchester) **46**, 318 (1952). Lab. von George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., (USA).

von bis zu 0,5 g Cl^-, Br^-, As^{+++}, Sb^{+++}, Sn^{++} und organischen Substanzen (Weinsäure, Bernsteinsäure, Kupferron) kann bei Anwendung der unten beschriebenen Methoden das Blei mit einer Genauigkeit von ± 0,2—0,4% bestimmt werden. — Bei *Lösungen, die Cl⁻ oder Br⁻ enthalten*, fügt man 15 ml Perchlorsäure dazu und dampft stark ein. Nach dem Verdünnen auf 160 ml gibt man 7 ml Salpetersäure und 20 ml einer Lösung von 11,6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$ in 500 ml dazu, und elektrolysiert anschließend 1 Std bei 2 Amp/dm². Nach dem Waschen der Anode mit Wasser und Alkohol trocknet man ½ Std bei 110° C und wägt. Der empirische Faktor für die Umrechnung von PbO_2 in Pb ist 0,864. — *Enthalten die Lösungen Arsen*, dampft man nach dem Zufügen von 15 ml $HClO_4$ auf 30 ml ein, gibt 20 ml Bromwasserstoffsäure dazu und dampft wiederum in einem halb bedeckten Gefäß stark ein. Nach dem Abspülen der Gefäßwände wiederholt man das Eindampfen, verdünnt mit Wasser, fügt Salpetersäure und Kupferlösung zu und elektrolysiert wie oben. — *Sind in der Lösung Antimon und Zinn vorhanden*, so wird wie bei Arsen verfahren, es wird hier lediglich 2 mal mit je 20 ml Bromwasserstoffsäure eingedampft. — *Zur Zerstörung organischen Materials in den Lösungen* dampft man mit 15 ml $HClO_4$ und 25 ml HNO_3 stark ein und elektrolysiert wie oben nach dem Verdünnen und Zufügen der Kupferlösung.

In Anwesenheit von Jod, Selen, Tellur oder Quecksilber ist das Bestimmungsverfahren nicht anwendbar. K. Brodersen.

Bei der Fällungstitration von Blei empfehlen E. Bovalini und Adriana Casini[1] *Dithizon als Indicator*. Die Bleisalzlösung [z. B. $Pb(NO_3)_2$] wird mit Essigsäure auf p_H 3,5 bis 4,8 gebracht und mit Salzsäure-Glykokollpuffer auf p_H 3,7 eingestellt. Phthalat- und Monokaliumcitratpuffer verursachen Fällungen. Die Titration erfolgt mit 0,1 n Na_2SO_4-Lösung, weniger gut mit 0,025 n $K_4Fe(CN)_6$- oder 0,05 n Oxalsäurelösung. Störende Kationen entfernt man durch Schütteln mit Dithizonlösung. Die direkte Titration führt man aus, indem man einer abgemessenen Bleinitratlösung 2 ml Dithizonlösung (0,003 g in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff) zufügt und bis zum Umschlag von Rot nach Grün Sulfatlösung zusetzt. Man kann auch die Sulfatlösung vorlegen, 2 ml Indicator hinzugeben und mit der Bleisalzlösung bis zum Umschlag von Grün nach Rot titrieren. Die Fehler betragen bis 0,2%[2]. H. Freytag.

Die gravimetrische Bestimmung von Blei, Silber und Quecksilber(I) im Mikrogrammbereich (10 μg) beschreiben H. M. El-Badry und C. L. Wilson[3]. Die Bestimmungen werden als $PbSO_4$, AgCl bzw. Hg_2Cl_2 in Capillaren vorgenommen, die auf einer bereits beschriebenen Quarzwaage[4] auf ± 0,04 μg genau gewogen werden. Die Analysenfehler betragen etwa ± 1%. — *Ausführung. Blei.* 200 Milli-Mikroliter (mμl), die 10 μg Pb enthalten, werden in einer Capillare, die vorher 10 min bei 340° C getrocknet worden ist, mit dem gleichen Volumen 4 n Schwefelsäure versetzt. Nach 15 min zentrifugiert man, entfernt die überstehende Flüssigkeit und wäscht zweimal mit destilliertem Wasser, ohne dabei das $PbSO_4$ aufzurühren. Das Waschwasser soll jedesmal mindestens 10 min einwirken. Nach dem Entfernen des zweiten Waschwassers wird bei 100° C 10 min, anschließend bei 330—340° C 30 min getrocknet und schließlich als $PbSO_4$ gewogen. — *Silber.* Die Fällung wird nach der

[1] Ann. Chimica **42**, 610 (1952). Ist. Chimica gener., Univ. Siena (Italien).

[2] Über die Anwendung des Dithizonindicators zur Zinkbestimmung mit Cyanoferrat(II)-Lösung vgl. J. P. Mehlig und A. P. Guill, Analyt. Chemistry **23**, 1876 (1951); vgl. diese Z. **137**, 275 (1953).

[3] Analyst (London) **77**, 596 (1952). Queens Univ., Belfast (England).

[4] El-Badry, H. M., und C. L. Wilson: Royal Inst. of Chemistry Monograph Nr. 4, **1950**, S. 23.

eben beschriebenen Technik mit 0,5 n HCl vorgenommen; zum Waschen dient 0,01 n Salpetersäure. *Quecksilber*(I). Die Fällung wird mit 0,5 n HCl ausgeführt; als Waschflüssigkeit dient Wasser. Vor der Fällung wird die Capillare 10 min bei 120° C getrocknet. Den Niederschlag trocknet man hier 10 min bei 100° C und anschließend 30 min bei 120° C. K. Brodersen.

Ein photometrisches Verfahren zur Zirkonbestimmung gründen A. Mayer und G. Bradshaw[1] auf die weitgehend spezifische Farblackbildung mit *Alizarin S*. Das Verfahren wird in erster Linie zur Zr-Bestimmung in *Magnesiumlegierungen* empfohlen, es kann aber auch zur Bestimmung in *Eisen, Stahl oder Mineralien* dienen. — *Bestimmung in Magnesiumlegierungen*. 3,5—6 g Einwaage (je nach Zr-Gehalt) werden unter Zusatz von 20 ml Wasser in 10 ml konz. Salzsäure auf je 1 g Material gelöst. Man kocht 5 min, filtriert über ein Filter mit Filterschleim in einen 500 ml-Meßkolben und wäscht mit schwach salzsaurem heißem Wasser aus. Nach dem Kühlen, Auffüllen und Durchmischen entnimmt man 10,0 ml in einen 100 ml-Meßkolben, setzt 2,5 ml konz. Salzsäure und 10 ml 0,15%ige wäßrige filtrierte Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium zu und erhitzt in einem Wasserbad von 100° C mindestens $2^1/_2$ min und nicht mehr als $3^1/_2$ min. Nach dem Abkühlen gibt man 2,0 ml konz. Salzsäure zu, um die Thoriumfärbung zu zerstören und füllt bis zur Marke auf. Die Messung erfolgt in 20 mm-Küvetten bei 560 mμ gegen einen Blindansatz innerhalb 1 Std. Das Absorptionsmaximum liegt zwar bei 520 mμ, die Messung ist aber bei der gewählten Wellenlänge wegen Erniedrigung der Blindlösungsextinktion günstiger. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Zr-Testlösung mit 8,85 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ und 50 ml konz. Salzsäure in 500 ml, deren Gehalt man gravimetrisch feststellt. Sie enthält etwa 5 mg Zr/ml und wird auf einen Gehalt von 0,1 mg Zr/ml verdünnt. Man versetzt 0—8 ml der Lösung mit 0,1 mg Mg Form von $MgCl_2$-Lösung und verfährt weiter wie angegeben. Die Zr-Bestimmung wird nicht gestört durch je 100 mg Mg, Cd, Mn, Fe^{II}, Na, K; je 50 mg seltene Erden, Zn, Cu, Ag, Ca, Sr, Ba, Pb, Tl, Bi, Li; je 10 mg In, Th; 2 mg Ni. — 100 mg Al oder Sn täuschen 7,5 μg bzw. 30 μg Zr vor und können durch eine Korrekturkurve berücksichtigt werden. Ce^{IV} und Fe^{III} müssen vor der Bestimmung mit Hydroxylaminhydrochlorid bzw. $SnCl_2$ reduziert werden. Bis 10 mg Sulfat und 3,5 mg Silicat 100 ml stören nicht. Nitrate bleichen die Färbung, Fluoride, Oxalate und organische Oxysauren verhindern die Farblackbildung. *Hafnium* bildet unter den gleichen Bedingungen wie Zirkon einen Farblack, die Empfindlichkeit ist aber genau ein viertel der von Zirkon. Man kann diese große Differenz benutzen, um in einem Gemisch der Oxyde den Gehalt an Hafniumoxyd zu bestimmen. Der Analysenfehler der Zirkonbestimmung beträgt bei Zr-Gehalten bis zu 1% max. $\pm$ 0,02% vom Sollwert. H. Pohl.

Ein Nachweis von Metaphosphat [Phosphatglas hohen Kondensationsgrades, $(NaPO_3)x$ — der Ref.] in Gegenwart von Tripolyphosphat mit Benzylisothioharnstoffhydrochlorid (10%ige Lösung in 10%iger Essigsäure) wird von R. Neu[2] beschrieben, nachdem der Verf. in früheren Veröffentlichungen[3] schon andere für diesen Zweck geeignete Substanzen besprochen hat. Metaphosphat kann mit dem genannten Reagens noch bis zu einer Verdünnung von 1:11100 sicher nachgewiesen werden, ein 50facher Überschuß von Tripolyphosphat stört nicht. Vor der qualitativen Untersuchung von Waschmittelkombinationen muß der waschaktive

[1] Analyst (London) **77**, 476 (1952). Magnesium Elektron Ltd., Clifton Junction, Manchester (England).

[2] Fette u. Seifen **54**, 682 (1952).

[3] Diese Z. **131**, 102 (1950); Fette u. Seifen **53**, 148 (1951); **54**, 397 (1952); vgl. diese Z. **135**, 67 (1952).

Bestandteil durch sorgfältige, oft tagelange Extraktion entfernt werden, da das Reagens mit anionaktiven Waschmitteln unter Bildung eines Niederschlages reagiert. – Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende Lösung, von der z. B. 5 ml 1 mg Metaphosphat und 50 mg Tripolyphosphat enthalten, wird mit 5 ml Essigsäure und 1 ml Reagenslösung versetzt. Die Bildung eines Niederschlages (Trübung) zeigt Metaphosphat an. H. Schmidt.

Poly- und Metaphosphat kann man nach R. Neu[1] durch ihre selektive Fällbarkeit durch langkettige quaternäre Ammoniumsalze von einander unterscheiden. Metaphosphat ergibt mit solchen Verbindungen Niederschläge, die sich im Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflösen. Pyro- und Orthophosphat ergeben überhaupt keine Fällungen, und der mit Polyphosphat entstehende Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich[2]. Ein neu untersuchtes Handelsprodukt mit verschieden langen Alkylresten von 8—14 C-Atomen („Acivet", Bengen & Co., Hannover) ergibt dagegen bei Gegenwart von 10%iger Essigsäure (1 ml in 6 ml Lösung) mit Tripolyphosphat keinen Niederschlag, wohl aber mit Metaphosphat, am besten, wenn dieses in stärkerer Verdünnung (1 mg in 6 ml) vorliegt. In Gemischen verschiedener Phosphate läßt sich Metaphosphat noch bei $2^1/_2$fachem Überschuß von z. B. Tripolyphosphat sicher nachweisen. Als Reagens ist eine Verdünnung von 2 ml Acivet in 100 ml Wasser geeignet. F. Neumann.

Als neues Reagens für die Antimonbestimmung geben R. Belcher und D. Gibbons[3] das *trans-Dichloro-bis-äthylendiaminkobaltchlorid* in salzsaurer Lösung an. 1—50 mg Antimon können in 50 ml Lösung mit einer Genauigkeit von ± 0,2% bestimmt werden. Bis zu 200 mg Arsen, Kupfer und Zink stören nicht, während Cadmium, Eisen, Quecksilber und Zinn bis zu 100 mg, Wismut aber nur bis zu Mengen von 10 mg zugegen sein dürfen. Blei stört schon in Mengen von 0,5 mg. — *Ausführung.* Die Untersuchungslösung soll stark salzsauer sein und 1—50 mg Antimon in 50 ml enthalten. Man oxydiert in 50 ml Lösung das Antimon durch Chlorgas oder durch Zugabe von 3 ml konz. Salpetersäure, Erwärmen und schnelles Abkühlen. Dann gibt man 10 ml einer 2 n Salzsäure, die 0,2 g Dichloro-bis-äthylendiaminkobaltchlorid enthalten, dazu, läßt 2 Std unter gelegentlichem Rühren stehen und filtriert das abgeschiedene Dichloro-bis-äthylendiaminkobalthexachloroantimonat. Nach dem Waschen bis zur Farblosigkeit des Waschwassers trocknet man bei 100° C und wägt. Der Faktor auf Sb beträgt 0,2098.

Die Bestimmung von Antimon in Weißmetall wird im Original beschrieben. Dabei muß das Antimon zunächst von den störenden Begleitmetallen mit Natriumdithionit getrennt werden. K. Brodersen.

Die photometrische Wismutbestimmung mit Thioharnstoff nach C. Mahr und anderen Autoren verbessert H. Pohl[4] so, daß auch in Bleilegierungen mit 45% Antimon das Wismut sicher bestimmt werden kann. *Ausführung.* Man löst 2,000 g Einwaage in 40 ml Salpetersäure 1 : 1, verkocht die Stickoxyde und spült die Lösung mit der abgeschiedenen Antimon-Zinnsäure in einen 100 ml-Meßkolben über. Man fällt das Blei mit 15 ml 30%iger Natriumbromidlösung, füllt mit Wasser zur Marke auf, und filtriert nach dem Umschütteln partiell. 50 ml vom klaren Filtrat werden im 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 50%iger Weinsäurelösung und 10 ml konz. Salpetersäure versetzt, worauf man die Bromdämpfe gut verkocht und die letzten Reste Brom durch Zusatz eines erbsengroßen Marmorstückchens austreibt.

[1] Fette u. Seifen **54**, 397 (1592).

[2] Vgl. R. Neu, diese Z. **131**, 102 (1950); Fette u. Seifen **53**, 148 (1951); vgl. diese Z. **135**, 67 (1952).

[3] J. chem. Soc. (London) **1952**, 4775. Univ. Edgbaston, Birmingham 15 (England).

[4] Angew. Chem. **64**, 608 (1952). Mater.-Prüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Dann kühlt man auf 20° C ab, gibt 10 ml 4%ige Natriumfluoridlösung zur Antimon-Maskierung hinzu, spült in einen 100 ml-Meßkolben über, setzt 25 ml 8%ige Thioharnstofflösung zu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert partiell. Das gelbe Filtrat wird gegen einen Blindansatz in einer 30 mm-Küvette bei Blaufilter (436 mμ) gemessen. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Wismuttestlösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Blei als Nitrat unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht von 0 – 1000 μg Bi. 100 ml. Die höchste Abweichung von den Sollwerten beträgt ± 3%. Ferner wird über eine Anreicherungsmethode für Bi, Cu, Ag berichtet, die wie folgt ausgeführt wird: 1 g Blei wird mit 10 ml 50%iger Weinsäurelösung und 8 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, nach dem Verdünnen und Verkochen der Stickoxyde werden Bi, Cu, Ag zusammen mit geringen Bleimengen mit etwa 30 Tropfen 15%iger Natriumsulfidlösung ausgefällt, filtriert und ausgewaschen. Man zerkocht das Filter mit dem Niederschlag in 20 ml konz. Salpetersäure, verdünnt auf 40 ml, verkocht die Stickoxyde, kühlt ab, versetzt mit 10 ml Natriumfluoridlösung und 25 ml Thioharnstofflösung und füllt im 100 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. Anschließend wird wie oben weiter gearbeitet. Das Wismut der untersuchten Bleiproben wurde auf diesem Wege quantitativ wiedergefunden. H. Pohl.

Die Bestimmung von Vanadin gründen L. Mázor und L. Erdey[1] auf die Reduktion von Vanadat in 1 n bis 4 n Schwefelsäure im Cadmiumreduktor zu V^{II}, das, vor Luft geschützt, mit Kaliumperjodatlösung potentiometrisch oder bei Verwendung von Stärke als Indicator visuell titriert wird. Zur Reduktion verwenden die Verf. einen mit Elektrolytcadmium gefüllten Reduktor nach W. D. Treadwell[2] oder einen solchen, der gröbere Späne von hinreichend reinem Cadmium enthält. Die Reduktion ist vollständig, wenn die Probelösung lange genug im Reduktor belassen wird. Die reduzierte Lösung wird unter Kohlensäure in das Titrationsgefäß abgelassen und kalt oder warm mit 0,0125 m Kaliumperjodatlösung (2,875 g Kaliumperjodat, das bei 110° C getrocknet wurde, löst man bei gewöhnlicher Temperatur in n Schwefelsäure und füllt mit dieser zum Liter auf) potentiometrisch titriert. Man erhält 2 Potentialsprünge. Der erste größere (etwa 0,9 Volt betragend) entspricht dem Vorgang (1)

$$8V^{2+} + H_5JO_6 + 7H^+ = 8V^{3+} + J^- + 6H_2O, \qquad (1)$$

der zweite den beiden nebeneinander ablaufenden Vorgängen (2) und (3)

$$7V^{3+} + H_5JO_6 + 7H^+ = 7V^{4+} + \tfrac{1}{2}J_2 + 6H_2O \qquad (2)$$

$$7J^- + H_5JO_6 + 7H^+ = 4J_2 + 6H_2O. \qquad (3)$$

Bei Vorgang (2) wirkt das in Reaktion (1) entstandene Jodid katalytisch. Noch intensiver katalytisch als Jodid wirkt Mangan(II)-Salz. Anschließend an Reaktion (3) wird J_2 durch überschüssiges Perjodat gemäß Gleichung (4) langsam zu Jodat oxydiert

$$J_2 + 5H_5JO_6 = 7JO_3^- + 7H^+ + 9H_2O. \qquad (4)$$

Auch hierbei wirkt gegebenenfalls zugefügtes Mangan(II)-Salz beschleunigend (wohl infolge seiner intermediär stattfindenden Oxydation zu höheren Manganstufen). Doch ist Reaktion (4) für ein Direktverfahren kaum verwertbar. Fügt man vor der Titration zur V^{II}-Lösung Quecksilber(II)-chlorid, so spielt sich zwischen beiden Potentialsprüngen lediglich die Reaktion (5)

$$8V^{3+} + H_5JO_6 + 7H^+ = 8V^{4+} + J^- + 6H_2O \qquad (5)$$

ab, bei der genau soviel Perjodat verbraucht wird wie in Reaktion (1). Queck-

[1] Acta chimica (Budapest) **2**, 331 (1952). Techn. Univ. und M. Rákosi Metallwerke, Budapest.

[2] Helv. chim. Acta **4**, 551 (1921); **5**, 739 (1922).

silber(II)-chlorid bindet J^- koordinativ und verhindert dadurch, daß J^- gleichzeitig mit V^{III} oxydiert wird.

Man kann V^{II} mit Perjodat auch visuell titrieren, wenn man Stärke als Indicator verwendet. In diesem Fall wird das Ende von Reaktion (1) durch Blaufärbung scharf angezeigt. V^{III} kann dann jedoch durch einfaches Weitertitrieren nicht bestimmt werden. Die besten Ergebnisse erzielten die Verf. bei der Reduktion und visuellen Titration von Vanadinmengen zwischen 30 und 100 mg. Es wurden auch Titrationen unter Verwendung von Redoxindicatoren erprobt, doch funktioniert Stärke als Indicator am besten. Kupfer, Antimon, Chrom, Molybdän, Arsen, Titan, Nitrat und Nitrit stören. R. Lang.

Die Bestimmung von Sulfat läßt sich, wie E. Rancke-Madsen[1] in einer früheren Veröffentlichung gezeigt hat, in der Weise durchführen, daß man die Sulfat enthaltende Lösung mit Zinn(II)-chlorid und Phosphorsäure einkocht, die gebildeten Gase (H_2S und etwas SO_2) mit CO_2 in eine Vorlage mit gemessener Menge 0,1 n Jodlösung übertreibt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. In der zweiten Mitteilung von E. Rancke-Madsen und H. Theilgaard-Madsen[2] folgen nun Angaben über die Einflüsse verschiedener Substanzen auf die Bestimmung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure muß die zu untersuchende Lösung zuerst mit Phosphorsäure eingekocht werden, ehe Zinn(II)-chlorid zugesetzt wird. Liegen Quecksilbersalze vor, so ist die Methode nicht anwendbar. Die Gegenwart von Bariumsalzen erfordert an Stelle der vorgeschriebenen 10 ml 85%iger Phosphorsäure den Zusatz von 20 ml. Außerdem darf, wenn die Reaktionsmischung fest wird, die Bestimmung nicht unterbrochen werden, sondern muß wie beschrieben fortgeführt werden. Calcium und Blei, also Elemente, die ebenfalls schwer lösliche Sulfate bilden, stören nicht, auch konnte niemals die Bildung von Bleisulfid beobachtet werden. Liegen Kupfersalze vor, so entsteht zwar vorübergehend im Reaktionsgefäß Kupfersulfid, jedoch destilliert wird nur SO_2. Auf Grund dieser Feststellung kann die frühere Methode wie folgt abgeändert werden. Zu der zu untersuchenden gewogenen Probe gibt man 4 g $SnCl_2$, 1 g grobkörniges Kupferoxyd und 20 ml 85%ige Phorphorsäure; als Absorptionsflüssigkeit dient eine gemessene Menge 0,1 n KJO_3-Lösung, der man 2 g KJ und 10 ml 2 m Natronlauge zufügt. H. Schmidt.

Selen bestimmen G. S. Deshmukh und K. M. Sankaranarayanan[3] durch Fällung als Selenit mit einem Überschuß an Quecksilber(II)-nitrat, wobei der p_H-Wert der Lösung 4—10 betragen soll. Der erhaltene Niederschlag kann in einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 100° C getrocknet und als $HgSeO_3$ ausgewogen werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Bestimmung der unverbrauchten $Hg(NO_3)_2$-Menge durch Titration mit Standardthiocyanatlösung. Die nach den hier beschriebenen Methoden erhaltenen Werte stimmen gut mit denen überein, die nach der direkten jodometrischen Titration erhalten werden. Silber-Ionen stören infolge der Bildung von Silberselenit. — *Arbeitsweise.* Zu einem aliquoten Teil einer Lösung von seleniger Säure (enthaltend 0,1—0,2 g Se) gibt man einen bekannten Überschuß etwa 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung (Bestimmung der Normalität durch Titration mit Standardthiocyanatlösung unter Verwendung von Ferrinitrat als Indicator). Den weißen, amorphen Niederschlag läßt man absitzen und filtriert anschließend durch einen Glasfiltertiegel. Nach

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 773 (1949). vgl. diese Z. **133**, 371 (1951).

[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 305 (1952). Dänische Univ. f. Technol., Kopenhagen (Dänemark).

[3] J. Indian chem. Soc. **29**, 527 (1952). Sci. College, Banaras Hindu Univ., Benares (Indien).

gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser (Filtrat und Waschwasser werden gesammelt) wird der Niederschlag bei 100° C und anschließend in einem Vakuumexsiccator getrocknet und ausgewogen. Das Filtrat kann mit KSCN-Lösung titriert und so die Menge an Quecksilber bestimmt werden, die zur Ausfällung von $HgSeO_3$ verbraucht wurde. H. Schmidt.

Eisenpentacyanverbindungen, wie *Nitroprussidnatrium* usw. reagieren, worauf Seiichi Ohkuma[1] aufmerksam macht, mit Hydroxylamin in *Natron- oder Kalilauge* unter Auftreten einer rubinroten Färbung, während sich mit *anderen Alkalilösungen*, wie mit Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NH_4OH, $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ nur farblose Lösungen ergeben, wodurch eine Unterscheidung der beiden Alkaligruppen ermöglicht wird. Weiterhin reagieren sehr kleine Mengen von *Phenolverbindungen* oder ein Tropfen ihrer wäßrigen Lösung mit einem Tropfen einer 1%igen Eisenpentacyanverbindung, gefolgt von 1 Tropfen einer 1%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung und 1 Tropfen n Natronlauge, unter Bildung einer grünen bis blauen Färbung, die durch leichtes Erhitzen noch gesteigert werden kann. Man besitzt damit auch eine Möglichkeit zum Nachweis von Phenolverbindungen. H. Zellner.

Bei der jodometrischen Ferricyanidbestimmung ersetzen G. S. Deshmukh und B. R. Sant[2] die übliche Thiosulfatlösung durch Arsenitlösung als Maßflüssigkeit. Der Vorteil gegenüber der Thiosulfatmethode ist darin zu sehen, daß Arsentrioxyd als primärer Standard benutzt wird. — *Arbeitsvorschrift.* Zu der zu untersuchenden Ferricyanidlösung gibt man etwa 20 ml 10%ige KJ-Lösung, 2 ml 2 n Salzsäure und 2 g Zinksulfat (p. a.), gelöst in 15 ml Wasser. Nach Zusatz der, den 2 ml 2 n Salzsäure äquivalenten Pufferlösung (8% Borax und 4% Borsäure) wird mit eingestellter As_2O_3-Lösung (p_H 4—9) gegen Stärke als Indicator titriert.
H. Schmidt.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur quantitativen Bestimmung geringer Anilinmengen auf colorimetrischem Wege haben F. Micheel und J. Schierholt[3] eine Methode entwickelt, der eine von T. J. Jefremenko[4] beschriebene Farbreaktion von Anilin mit Chlorkalk zugrunde liegt. Durch Oxydation von Anilin mit Chlorkalk in essigsaurer Lösung und nachfolgender Kondensation mit Phenol in ammoniakalischer Lösung erhält man eine beständige Blaufärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 610 mμ. Diese außerordentlich empfindliche Farbreaktion wird durch die Gegenwart von Eiweißhydrolysaten und Aminosäuren nicht gestört. — Zur Aufstellung der *Eichkurve* verdünnt man entsprechende Mengen der Meßlösung (0,10 mg Anilin je Milliliter) mit essigsaurem Wasser bis zu 17 ml, fügt 1 ml einer 0,06% aktives Chlor enthaltenden Chlorkalklösung hinzu und schüttelt durch. Nach 5 min versetzt man mit 1 ml n Ammoniaklösung und darauf unter Umschütteln mit 1 ml einer

[1] J. pharmac. Soc. Japan. **72**, 872 (1952) [Japanisch]. Oji Pharmac. Works, Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo. (Nach engl. Zus.fass. referiert.)

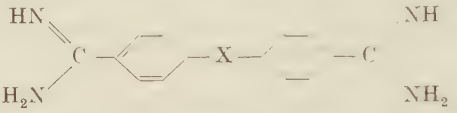
[2] J. Indian chem. Soc. **29**, 543 (1952). Chem. Lab., Banaras Hindu Univ., Benares (Indien).

[3] Chem. Ber. **85**, 1089 (1952). Chem. Inst., Univ. Münster (Westf.).

[4] Chem. Zbl. **1940** I, 3300.

0,5%igen Phenollösung. Zur vollen Farbentwicklung läßt man das Gemisch 2 Std bei Zimmertemperatur stehen und mißt dann im Stufenphotometer mit Filter S 61. Ein Blindversuch mit den Reagenzien und Wasser an Stelle von Anilin läuft parallel. – Die zu untersuchende Anilinlösung soll nach dem Ansäuern mit Essigsäure in 100 ml etwa 0,2—2,5 mg Anilin enthalten. Man verdünnt 10 ml der Lösung mit Wasser auf 17 ml, behandelt weiter wie vorstehend beschrieben und entnimmt den Anilingehalt der Eichkurve. – Bei Verwendung einer 20 mm-Küvette lassen sich bis zu 0,06 mg Anilin in 20 ml Lösung mit einem mittleren Fehler von $\pm 1{,}5\ \mu g$ bestimmen. Mit einer 10 mm-Küvette können bis zu 0,11 mg Anilin in 20 ml Lösung mit der gleichen Fehlerbreite bestimmt werden. B. Schühlein.

Zur Bestimmung von aromatischen Amidinen (I), die medizinische Anwendung finden, hat F. H. Stephan[1] zwei volumetrische Methoden ausgearbeitet.



(I)

$X = —CH = CH—$ oder $—(CH_2)_n—$ oder $—O—(CH_2)_n—O—$

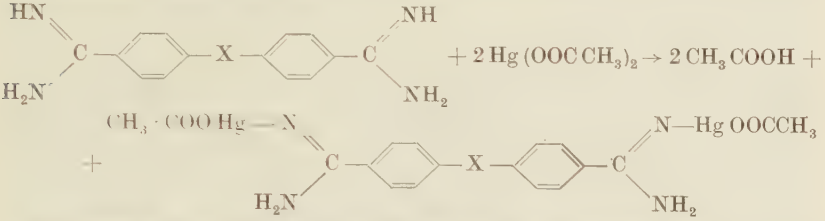
1. *Jodometrische Bestimmung.* Amidine reagieren mit Jod unter Bildung schwerlöslicher, gelb gefärbter Jod-Amidine (II), indem 2 Atome Jod je Amidingruppe verbraucht werden:

$$\begin{array}{l} R—C(:NH)\cdot NH_2 + J_2 \rightarrow HJ + R—C(:NH)\cdot NHJ \quad (a) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R—C(:NJ)\cdot NH_2 \quad (b) \end{array} \qquad (II)$$

In saurem, neutralem oder schwach alkalischem Medium ($p_H < 8{,}5$) fallen die Niederschläge voluminös aus; sie adsorbieren dann wechselnde Mengen Jod. In alkalischem Medium werden die Niederschläge jedoch kristallin und gehen in die Form (b) über. Amphotere Amidine, wie p-Sulfaminobenzamidin und 2-Oxystilbamidin, bilden Jodamidine, die in Alkalien löslich sind und können daher nicht jodometrisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,06 g des über Schwefelsäure getrockneten Amidins werden in einem 100 ml Meßkolben in 15—20 ml Wasser gelöst. (Wenn die freien Basen vorliegen, gibt man wenige Tropfen verd. H_3PO_4 hinzu.) Dann fügt man 25 ml 0,1 n Jodlösung und 20 ml 2 n Natronlauge hinzu, schüttelt gut um, füllt auf und filtriert durch ein trockenes Filter. Die ersten 25 ml des Filtrats werden verworfen. 50 ml des Filtrats werden mit 2 n Salzsäure neutralisiert (etwa 20 ml). Dann setzt man noch 1 ml 2 n Salzsäure hinzu und titriert das freigewordene Jod mit 0,05 n Natriumthiosulfatlösung. Gleichzeitig führt man einen Blindversuch mit allen verwendeten Reagenzien aus. Wenn das Jod-Amidin nicht unlöslich ist, z. B. Jod-Benzamidin, wird der Blindversuch mit einer kleinen, genau gewogenen Menge (ungefähr 0,01 g) des Amidins durchgeführt. *Berechnung.* $2 \times (V' - V) \times E$ = Gramm Amidin in S (oder in $S - S'$) Gramm der Probe. (V bzw. V' = ml 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung für 50 ml Filtrat der Probe bzw. des Leerversuchs; S = Gramm Einwaage der Probe bei der Bestimmung; S' = Gramm der Probe, die zum Blindversuch zugesetzt wurden, falls das betr. Jodamidin etwas wasserlöslich ist; andernfalls $S' = 0$; E ist die 1 ml 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung äquivalente Menge des reinen Amidins.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 180 (1952). Univ. Paris.

2. *Mercurimetrische Bestimmung.* Amidine reagieren bei normaler Temperatur und einem p_H-Wert zwischen 5.2 und 7.0 mit Quecksilber(II)-acetat unter Bildung schwerlöslicher voluminöser Mercuri-Amidine.



Arbeitsweise. Etwa 0,06 g des über Schwefelsäure getrockneten Amidins werden in einem 100 ml-Meßkolben in 20 ml Wasser gelöst. Freie Amidinbasen löst man in wenig verdünnter Essigsäure, verdünnt mit 20 ml Wasser und neutralisiert mit 0,1 n NaOH-Lösung (Phenolphthalein). Dann setzt man 25 ml 0,1 n Mercuriacetatlösung (15,9 g Mercuriacetat + 34 g Natriumacetat in 1000 ml Wasser) und 3 g kristallisiertes Natriumacetat hinzu. Man hält 20 min unter zeitweiligem Schütteln bei 18—22° C, füllt auf 100 ml auf und filtriert. 50 ml des Filtrats werden mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml Ferriammoniumsulfatlösung versetzt und nach dem Abkühlen auf 10—12° C mit 0,02 n NH_4SCN-Lösung titriert. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. — Die Methoden eignen sich für die Reinheitsprüfung der Amidine und zur Bestimmung ihres Molekulargewichts. H. Sperlich.

Über eine neue funktionelle Farbreaktion der p-Aminosalicylsäure (PAS) berichtet J. A. Sanchez[1]. Man erhitzt 0,01 g PAS mit 1 ml einer Mischung von gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Formaldehyd 15—20 min im siedenden Wasserbad. Dabei entsteht eine rote Färbung oder bei einer höheren Konzentration an PAS ein roter Niederschlag. — Dieselbe Färbung oder Fällung wird mit Resorcin äußerst leicht erhalten. Beide Niederschläge sind nach den vom Verf. durchgeführten Versuchen identisch. Die Reaktion ist so zu erklären, daß PAS durch Einwirkung der Salzsäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades zu m-Aminophenol decarboxyliert und dieses durch Einwirkung des Salzsäure-Formaldehydreagenses zu Resorcin desaminiert wird. Bemerkenswert ist nach Sanchez, daß die Desaminierung hier ohne den Umweg über die Diazotierung vor sich geht. Salicylsäure und p-Aminobenzoesäure geben die neue Reaktion nicht. Irmgard Schweitzer.

Für die Bestimmung der Diazoniumverbindungen eignet sich, wie R. A. Paris und J. Vial[2] mitteilen, die *Titration mit Standardlösungen von Phenolaten*, wobei der Endpunkt thermometrisch oder konduktometrisch festgestellt wird. In dem Diagramm, das die Änderung der Temperatur bzw. der Leitfähigkeit mit steigenden Zusätzen an Phenolatlösung wiedergibt, ist der Äquivalenzpunkt durch einen deutlichen Knick in der Kurve gekennzeichnet. Die Analysenergebnisse sind auf mindestens ± 1% genau. — Die Versuche werden mit den Diazoniumchloridlösungen aus Sulfanilsäure, Paranitranilin oder Benzidin ausgeführt, deren Gehalt nach dem bekannten $TiCl_3$-Verfahren von Knecht und Hibbert festgestellt wurde. Die Kupplungsreaktionen der Diazoniumsalze mit Phenolen oder Naphtholen sind stark exotherm (Wärmeentwicklung etwa 30 kcal). Als Maßflüssigkeiten dienten 0,5 mol oder verdünntere Lösungen der Natriumsalze von Phenol, Orthokresol oder

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, 51 (1952). Inst. anal. Chem., mediz. Fak., Buenos Aires.

[2] Chim. analytique **34**, 223 (1952).

β-Naphthol, die man zu 100 ml der Diazoniumsalzlösung fließen ließ. Umgekehrte Titration ist auch möglich. Die beiden Diazoniumgruppen des Benzidins sind gleich reaktionsfähig, sie können voneinander nicht unterschieden werden. — Bei der konduktometrischen Methode bemerkt man im Falle des Zusatzes der Phenolatlösung zur Diazolösung am Endpunkt einen Anstieg der Leitfähigkeit, im umgekehrten Falle eine Verminderung. H. Zellner.

Die Identifizierung von Tetrazolderivaten kann nach L. A. Burkardt und D. W. Moore[1] auf Grund von Kristallgitteruntersuchungen erfolgen. Verunreinigungen wirken dabei kaum störend, so daß sich das Verfahren auch für wenig gereinigte Präparate mit schlecht definiertem Schmelzpunkt eignet, oder für solche, die sich vor dem Schmelzen zersetzen. Die Verf. nahmen die Röntgen-Pulverdiagramme von 29 verschiedenen Tetrazolderivaten auf und teilen die beobachteten Interferenzen mit den zugehörigen Intensitäten mit. A. Kurtenacker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Für die Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern mittels Fehlingscher Lösung entwickelten G. Gorbach und P. Schäfer[2] eine Arbeitsweise, die sich an die Arbeiten von N. Schoorl und A. Regenbogen[3] sowie G. Luff und N. Schoorl[4] anlehnt. — *Arbeitsweise.* Mit einer Mikro-Membranbürette gibt man 200 µl Fehlingsche Lösung in ein großes Spitzröhrchen und fügt aus einer „Auswaschpipette" die nicht über 1 mg Zucker enthaltende Analysenlösung zu. Mit Wasser wird das Reaktionsgemisch auf 1 ml ergänzt. Jeweils 5 Röhrchen werden im „Universal-Heizkörperstativ" innerhalb 3 min zum Sieden gebracht. Man kocht 1 min und kühlt dann gleichmäßig ab. Nach Zugabe von 100 µl 30%iger KJ-Lösung und 100 µl 25%iger H_2SO_4 (1 Vol. konz H_2SO_4 und 6 Vol. H_2O) titriert man unter Rühren den Überschuß an Kupfer(II)-Ionen mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Membranbürette) zurück (Blindversuch!). Zur Errechnung des Zuckergehaltes benutzen die Autoren folgende Faktoren: Lactose 0,0053, Glucose 0,0036, Fructose 0,0039, Galactose 0,0039, Maltose 0,0062, Invertzucker 0,0038, Saccharose 0,0036. Die Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden. Ein Alkoholgehalt bis zu 40% stört die Bestimmung nicht. Der mittlere Fehler wird mit ± 3% angegeben.

Mittels der vorstehend beschriebenen Methode und der bereits früher angegebenen Mikro-Aldosenbestimmung[5] ist durch Differenzbildung eine getrennte Ermittlung von Glucose und Fructose möglich.

Nach einer weiteren Mitteilung von G. Gorbach und P. Schäfer[6] gelingt es ferner, durch Verwendung der Säurehydrolyse oder fermentativer Zuckerspaltung neben den Monosacchariden auch Di- und Trisaccharide zu bestimmen. Zur Enteiweißung des Analysenmaterials wird wie früher[5] die Methode von Carrez empfohlen. Auf eine Berücksichtigung der durch die Eiweißfällung eintretenden Verminderung des Volumens der Zuckerlösung kann verzichtet werden. J. Koch.

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1579 (1952). U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.

[2] Z. Lebensmittel- Unters. u. -Forsch. **95**, 231 (1952). Techn. Hochsch. Graz.

[3] Diese Z. **56**, 191 (1917).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **1**, 769 (1898); **2**, 221 (1898).

[5] Gorbach, G., u. P. Schäfer: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 165 (1952); vgl. diese Z. **139**, 444 (1953).

[6] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 236 (1952).

Bei der Bestimmung der Komponenten der technischen Glucose nimmt J. Terrier[1] eine Auftrennung durch Extraktion mit 95%igem Methylalkohol in Glucose, Maltose und ein niedrigmolekulares Dextrin I einerseits und ein in Methanol unlösliches Dextrin II andererseits vor. 2—2,5 g der technischen Glucose werden in heißem Wasser gelöst und nach Erkalten auf 50 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden in ein tariertes Zentrifugenglas übergeführt und im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Mit 3,5 ml Wasser wird der Rückstand in der Wärme zur Lösung gebracht, worauf man unter Umrühren nach und nach 70 ml Methanol zufügt. Man behandelt noch zweimal mit je 50 ml Methanol nach und dampft schließlich die vereinigten Extrakte in einer Porzellanschale ein, deren Ränder mit Vaseline bestrichen werden, um die Abscheidung von Zucker an den Rändern zu verhindern. Der im Zentrifugenglas verbliebene Rückstand wird 1 Std bei 103—105° C getrocknet und gewogen (Dextrin II). Die nach Verdampfen des Methanols verbleibenden Zucker werden in Wasser gelöst und in Lösung in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zugabe von je 0,25 ml der Carrezschen Lösungen (15%ige Kaliumferrocyanidlösung und 23%ige Zinkacetatlösung) füllt man auf 100 ml auf und zentrifugiert. Zur Glucosebestimmung wird ein Teil der Lösung 20 min mit komplexer Kupferacetatlösung gekocht, das ausgeschiedene Cu_2O mit 10%iger Salzsäure in Lösung gebracht und das vorhandene Cu^+ in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jodlösung titriert. Zur Maltosebestimmung ermittelt man den Reduktionswert gegenüber Fehlingscher Lösung, zieht davon den dem bereits bekannten Glucosegehalt entsprechenden Reduktionswert ab und rechnet die Differenz auf Maltose um. Zur Bestimmung von Dextrin I werden 25 ml der zuckerhaltigen Lösung mit 2,55 ml Salzsäure (D 1,19) und 10 ml Wasser 45 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Man bestimmt nach Neutralisation die Reduktion gegenüber Fehlingscher Lösung. Zur Berechnung bringt man das dem Glucose- und Maltosegehalt entsprechende Cu_2O in Abzug. Aus der Differenz errechnet man die Glucose, die mit dem Faktor 0,9 multipliziert, Dextrin I liefert. L. Acker.

Der Nachweis von Konservierungsmitteln in Limonaden, Bier u. dgl. mittels der Gärprobe kann theoretisch schon durch 2 mg Liter Fluor beeinträchtigt werden. Diese Fluorkonzentration kommt mitunter in Nahrungsmitteln, in Wasser usw. vor. Um hierdurch etwa verursachte Fehlschlüsse zu vermeiden, stellte D. A. A. Mossel[2] systematische Versuche über den tatsächlichen Fluoreinfluß auf die Gärprobe an. Es zeigte sich, daß der Einfluß viel kleiner ist, als zu erwarten war. Eine Störung der Gärprobe wird nämlich erst durch Fluorkonzentrationen von der Größenordnung 250 mg Liter bewirkt. Diese Konzentration ist aber 100mal größer als die Höchstkonzentration, die bisher in Nahrungsmitteln festgestellt wurde. Die Gärprobe kann also unbedenklich angewendet werden. A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von Carotin in Alfalfa geben E. M. Bickhoff, A. L. Livingston und G. E. van Atta[3] eine Methode an, die in weniger als einer ½ Std durchgeführt werden kann. 2 g des zu untersuchenden Mehles werden auf einem Papierfilter mit 500 ml Wasser von 50° C unter Saugen gewaschen. Das von Filterpapier und Mehl adsorbierte Wasservolumen wird dabei festgehalten. Das Filterpapier samt Mehl wird in einem Mischer in Gegenwart von 100 ml Aceton zerkleinert. 5 ml dieses Acetonextraktes werden entnommen, mit 5 ml Hexan und 3 ml Wasser in einem 50 ml-Scheidetrichter versetzt. Nach 1 min langem leichtem

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. (Bern) **43**, 315 (1952). Lab. cantonal, Genf.

[2] Pharmac. Weekbl. **87**, 757 (1952) (Holländisch). Centraal Inst. voor Voedingsonderzoek T. N. O., Utrecht.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 826 (1952). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif.

Bewegen des Scheidetrichters wird die untere Schicht abgezogen und verworfen. Die obere Schicht wird chromatographiert in einer Säule von 12 mm Durchmesser, die mit einem Gemisch aus gleichen Teilen MgO und „Filter aid"[1] bis zu einer Höhe von 70 mm gefüllt ist. Das Carotin wird mit einer Mischung aus 1 Teil Aceton und 9 Teilen Hexan eluiert, bis 25 ml in ein Meßkölbchen gelaufen sind. Die Extinktion der Lösung wird bei 440 mμ in einem entsprechend standardisierten Colorimeter bzw. Spektrophotometer gemessen. Bei der Umrechnung auf die Menge des ursprünglichen Extraktes ist das Volumen des vom Filterpapier und vom Mehl adsorbierten Wassers zu berücksichtigen. L. Acker.

Mit der Bestimmung von Pantothensäure in Weizen haben sich F. Y. Refai und B. S. Miller[2] beschäftigt. Sie erfassen nicht nur die freie Pantothensäure, sondern auch die gebundene, also z. B. das Coenzym A. Zur Aufspaltung des Coenzyms A werden Darmphosphatase und Extrakte aus Hühnerleber verwendet. Für die eigentliche Bestimmung wird dann die chemische Methode von C. R. Salkowsky, W. J. Mader und H. A. Frediani[3] herangezogen, bei der Calciumpantothenat zerlegt wird in β-Alanin und α, γ-Dioxy-β, β'-dimethylbuttersäure. β-Alanin liefert nach Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumbromid bei der Behandlung mit 2, 4-Dinitrophenylhydrazin ein unlösliches Hydrazon. Nach Lösen in Pyridin wird mit Natronlauge verdünnt und die blaue Farbe bei 570 mμ spektrophotometrisch gemessen. Gewisse störende Verbindungen werden durch Chromatographieren an Al_2O_3 entfernt. Die Übereinstimmung der nach diesem Verfahren erhaltenen mit den nach der mikrobiologischen Methode (L. arabinosus als Testorganismus) gewonnenen Werten war gut. Die Panthotensäuregehalte der einzelnen Weizensorten schwanken stark und liegen zwischen 9 und 20 μg/g.
L. Acker.

Bei der Analyse der Edelkastanie haben H. Hadorn und R. Jungkunz[4] bei Anwendung sonst bewährter Methoden erhebliche Schwierigkeiten gehabt. Bei der Stärkebestimmung nach Baumann und Grossfeld (Lösen in heißer Salzsäure und Polarimetrieren) führte die Natriumphosphat-Wolframatlösung nicht zu befriedigender Klärung. Sie gelang aber mit Carrezschen Lösungen ohne weiteres. Die Methode von Mannich und Lenz (Lösen der Stärke in heißer $CaCl_2$-Lösung und Polarimetrieren) ist nur mit Vorsicht anwendbar, da der Saccharosegehalt stört. Er muß in einem stärkefreien Auszug bestimmt werden. Für die Mikrobestimmung der Stärke nach von Fellenberg (Fällung der Stärke als Jodstärke, Verbrennung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach Isolierung und Titration des nicht verbrauchten Dichromats) sind für verschiedene Stärkearten neue Faktoren ermittelt worden, da mit Jod, wie sich zeigte, nicht die gesamte Stärke gefällt wird. Bei der Bestimmung der einzelnen Zuckerarten ist zur Ausschaltung störender Fermentwirkungen ein Zusatz von Sublimatlösung notwendig. L. Acker.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Wassergehaltes von Fetten und Glycerin äußert sich H. P. Kaufmann[5]. Er schlägt für die Wasserbestimmung in Fetten die Karl-Fischer-Methode in der Abänderung von O. Kapitel vor. Danach wird

[1] Vgl. Thompson, C. R., und E. M. Bickoff, J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 219 (1951); vgl. diese Z. **134**, 239 (1951/52).

[2] Cereal Chem. **29**, 469 (1952). Dept. Flour a. Feed Milling Ind., Kansas Agricult. Experiment Station, (USA).

[3] Cereal Chem. **28**, 218 (1951).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **95**, 418 (1952). Lab. V. S. K., Basel.

[5] Pharm. Zentralhalle Deutschland **91**, 379 (1952). Chem. Landes-Unters.-Amt, Nordrhein-Westfalen, Münster/W.

nach früheren Vorschlägen[1] mit zwei getrennten Lösungen gearbeitet (Lösung I: Methanol, Pyridin, SO_2; Lösung II: methanolische Jodlösung). Um das Lösen fester Fette in der Lösung I zu erleichtern, werden sie vorher in 10 ml Chloroform gelöst. Der Blindwert des Chloroforms muß bei der Berechnung berücksichtigt werden. Weiterhin eignet sich die von H. P. Kaufmann und S. Funcke[2] angegebene Acetylchloridmethode: Bei weniger als 25% Wasser werden 0,4—0,5 g, bei mehr als 50% Wasser 0,15—0,20 g in einen 25 ml-Meßkolben eingewogen, mit wasserfreiem Pyridin bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Zu 10 ml dieser Lösung werden 25 ml 0,5 mol Acetylchloridlösung in Toluol gegeben, unter häufigem Umschütteln 15 min stehen gelassen; das überschüssige Acetylchlorid wird durch Zugabe von 10 ml frisch dest. Anilin zersetzt und nach 10 min die Menge der gebildeten Säure durch Titration mit 0,25 n alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Da der Verbrauch an 0,25 n Kalilauge sehr groß ist, werden vor Beginn der Titration 25 ml 0,25 n Kalilauge mit der Pipette hinzugegeben. Ein Blindversuch wird in der gleichen Weise angesetzt. Der Gehalt an Glycerin errechnet sich zu

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{(\text{H. V.} - \text{Bl. V.}) \cdot 4{,}5}{\text{Einwaage} \cdot 10}$$

Bei hochprozentigen Glycerinen ist die Acetylchloridmethode nicht genau genug, die Karl-Fischer-Methode liefert auch bei geringen Wassermengen einwandfreie Ergebnisse. L. Acker.

Die Bestimmung von Pferdefett in Gegenwart von Schweine- und Rinderfett haben L. R. Dugan jr. und Marjorie Petheram[3] studiert, wobei sie sich auf den Gehalt des Pferdefettes an Linolensäure stützen, den sie im Durchschnitt zu 11,4% ermittelt haben. Die Linolensäure wurde nach der spektrophotometrischen Methode von J. H. Mitchell jr., H. R. Kraybill und F. P. Zscheile[4] sowie durch Überführung in das Hexabromid nach R. A. Dalley[5] und nach Mary F. White und H. B. Brown[6] bestimmt. Die spektrophotometrische Methode ist den Hexabromidverfahren eindeutig überlegen, da sie Pferdefett noch in Mengen (etwa bis zu 5 bis 10%) zu erkennen gestattet, bei denen die chemische Methode versagt. Die nach den Hexabromidmethoden erhaltenen Werte schwankten stark und machten nur etwa $^1/_4$ der tatsächlich vorhandenen Linolensäure aus. L. Acker.

Mit der Bestimmung von Fett in Hundekuchen hat sich E. F. Budde[7] beschäftigt. An selbst hergestellten Mischungen aus Komponenten bekannten Fettgehaltes konnte er zeigen, daß in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren die Ätherextraktion nur etwa 40—50% des vorhandenen Fettes liefert (bei einem Gesamtfettgehalt von 3—4%), während die Säurehydrolyse zu übermäßig hohen Werten (etwa 125% des theoretischen Wertes) führt, was darauf beruht, daß auch Nichtfett extrahiert wird. Man kommt zu zuverlässigeren Werten, wenn man den getrockneten Ätherextrakt, den man aus dem säurebehandelten Material erhält,

[1] Johansson, A.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 1058 (1949). — Seaman, W., W. H. McComas und G. A. Allen: Analyt. Chemistry **21**, 510 (1949); vgl. diese Z. **131**, 363 (1950); **132**, 434 (1951).

[2] Fette u. Seifen **44**, 386 (1937); vgl. diese Z. **116**, 438 (1939).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 767 (1952). Amer. Meat Inst. Found., Univ. Chicago, Ill.

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 1 (1943).

[5] Analyst (London) **75**, 336 (1950); vgl. diese Z. **132**, 206 (1951).

[6] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **26**, 133 (1949).

[7] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 799 (1925). Quaker Oats Comp., Chicago, Ill.

nochmal mit 10 ml Äther auszieht, filtriert und viermal mit je 10 ml Äther nachwäscht. Die nach diesem Verfahren gefundenen Werte liegen zwar noch etwas höher als die theoretischen (115%), kommen ihnen aber im Vergleich zu den nach andern Methoden erhaltenen am nächsten. L. Acker.

Bei der quantitativen Bestimmung des Arsens in mit aliphatischen oder aromatischen Arsinen begiftetem Fett vermeidet F. Watzinger[1] die Zerstörung der gesamten organischen Substanz und beschränkt die Oxydation auf den arsenhaltigen Teil. 3 g des Fettes werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 10 ml Perhydrol über freier Flamme erwärmt. Nach Abkühlen fügt man 20 ml 20%iger Schwefelsäure zu und erhitzt mit freier Flamme unter häufigem Umschütteln 3 min. Dann wird durch ein angefeuchtetes Filter in einen zweiten Kolben filtriert. Rückstand samt Filter werden nochmals im Kolben in gleicher Weise behandelt, worauf man wieder in den zweiten Kolben filtriert. Die vereinigten Extrakte werden auf offener Flamme eingeengt und nach dem Abkühlen mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt mit Hilfe von Perhydrol in bekannter Weise, bis sich nach 15 min langem Erhitzen keine Bräunung mehr zeigt. Nach dem Abkühlen wird dann die Lösung mit 0,5 g Hydrazinsulfat versetzt und noch ½ Std gekocht. Man überführt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt auf. Von dieser Lösung werden 10 ml in einem mit Bleiacetatwatte und einen Mercuribromid-Papierstreifen beschickten Gutzeit-Apparat gegeben; man setzt 20 ml 20%ige Schwefelsäure, 1 ml 10%ige Kaliumjodidlösung, 0,5 ml Zinnchlorürlösung (aus 8 g $SnCl_2$ in 9 ml Wasser und 0,5 ml Salzsäure), 18,5 ml Wasser und 5 g granuliertes Zink zu. Nach 4stündigem Stehen im Dunkeln bei 25° C wird der Papierstreifen abgenommen und die entstandene Bräunung an einer Skala, die man sich durch gleichartige Bestimmung von As aus 1, 2, 4, 8, 12 usw. ml 0,001 n As_2O_3-Lösung hergestellt hat, verglichen. L. Acker.

Zur Bestimmung der Saccharose im rohen Kaffee entfettet J. Terrier[2] das fein gepulverte Material in der Kälte mit Äther und extrahiert dann den Zucker mit 60%igem Äthanol. Bei Verwendung von reinem Methanol, in dem die Saccharose an sich etwas löslich ist, war die Erfassung nicht quantitativ, was Verf. auf adsorptive Bindungen zurückführt. Eine dreimalige Extraktion mit je 50 ml Alkohol ist bei einer Einwaage von 5 g ausreichend. Nach Verdampfen des Alkohols und nach Aufnahme mit Wasser wird zur Klärung mit Carrezschen Lösungen gefällt (je 1 ml 15%ige Kaliumferrocyanid- und 23%ige Zinkacetatlösung). Bei dieser Art der Klärung bleibt Chlorogensäure in Lösung, die Fehlingsche Lösung reduzieren soll und daher Zucker vortäuschen könnte. Verf. empfiehlt daher eine gemischte Klärung mit Carrezschen Lösungen und 5 ml basischer Bleiacetatlösung üblicher Konzentration. Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß weitere Zugabe von 2 Tropfen Bleiacetatlösung keine Fällung mehr liefert, wird dessen Überschuß mit 0,8 g Na_2HPO_4 weggenommen. Die Bestimmung der Saccharose erfolgt dann nach Inversion in üblicher Weise mit Fehlingscher Lösung. Die Saccharosegehalte schwankten in den untersuchten Proben zwischen 1,9 und 7,5%. Reduzierende Zucker lagen nicht vor. L. Acker.

Die Bestimmung der einzelnen Kohlenhydrate in Kaffee-Extraktpulvern nimmt J. Terrier[3] in ähnlicher Weise wie in der technischen Glucose vor. 1 g des Pulvers wird in einem Zentrifugenglas mit dreimal 50 ml Methanol ausgezogen. Der Rückstand der vereinigten Auszüge wird mit je 0,5 ml der Carrezschen Lösungen und 1,5 ml basischer Bleiacetatlösung versetzt. Nach Auffüllen zentrifugiert man. Die

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 313 (1952).
[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. (Bern) **43**, 307 (1952). Lab. cantonal, Genf.
[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. (Bern) **43**, 323 (1952). Lab. cantonal, Genf.

überstehende Lösung wird nach Zugabe von 0,3 g Na_2HPO_4 nochmals zentrifugiert. 10 ml der klaren Lösung werden für die titrimetrische Bestimmung der Glucose, 40 ml (2×20) für die Bestimmung von Glucose + Maltose und 25 ml für die Bestimmung von Dextrin I verwendet. Außerdem werden in 3 ml die Pentosen durch Überführen in Furfurol und Messung der violetten Färbung nach Zugabe von Benzidin ermittelt. Aus dem Rückstand, der nach Ausziehen mit Methanol verblieben war, gewinnt man durch Extraktion mit 60%igem Äthanol Dextrin II, dessen Gehalt nach Hydrolyse der von Alkohol und störenden Stoffen befreiten Lösung aus dem Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösungen errechnet wird.

Zur vereinfachten Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate wird 1 g des Extraktpulvers dreimal mit je 50 ml 60%igem Äthanol ausgezogen. Man verfährt in der gleichen Weise wie oben, verwendet allerdings die doppelte Menge an Klärungsmitteln. 25 ml der klaren Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Wasser und 3,15 ml Salzsäure (D 1,19) 45 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisieren füllt man auf und bestimmt in bekannter Weise den Glucosegehalt, der nach Abzug der Pentosen und nach Multiplikation mit 0,95 die Gesamtkohlenhydrate liefert. L. Acker.

Beim mikrochemischen Nachweis von Theobromin und Coffein in Kakaoprodukten entfettet T. Brouwer[1] das Material mit Petroläther, mischt den Extraktionsrückstand nach Anfeuchten mit MgO, extrahiert dann mit Chloroform, dampft ab und behandelt das Rohtheobromin mit Äther, wobei nur Coffein in Lösung geht. Bei seinem Verfahren, das noch auf 1 mg Milchschokolade anwendbar sein soll, wird folgendermaßen vorgegangen: Die Substanz wird auf einem Faltenfilter von etwa 6 cm Durchmesser in ein Reagensglas geschoben, das etwas Petroläther und Siedesteinchen enthält. Auf das Reagensglas wird als Kühler ein an seinem Ende zugeschmolzener, mit Wasser gefüllter Trichter aufgesetzt. Mit dieser einfachen Vorrichtung wird 10 min zur Entfernung des Fettes extrahiert. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird darauf nach Anfeuchten mit 2 Tropfen Wasser mit etwas MgO gemischt. Man führt dann das Filter in ein zweites Reagensglas über und extrahiert mit Chloroform 10 min lang. Der Extrakt wird eingeengt, die letzten Tropfen werden auf einem Objektträger zur Trockne gedampft. Der Theobrominfleck wird mit etwas Äther abgespült, wobei der Äther auf einem zweiten Objektträger aufgefangen wird. Der Theobrominfleck wird in einem Tröpfchen 0,1 n Salpetersäure gelöst, worauf man 1 Tröpfchen 0,1 n Silbernitratlösung hinzufügt; es bilden sich bald schöne, nadelförmige Kriställchen. Coffein wird im Rückstand nach Verdampfen des Äthers durch die Bildung von nadelförmigen Kriställchen nach Zugabe von einem Tröpfchen einer 2%igen Sublimatlösung nachgewiesen.
L. Acker.

Im Zuge der Standardisierung der Methoden für die Analyse von Milch und Molkereiprodukten in den Niederlanden ist man dort auf Grund der Untersuchungen von L. Radema und H. Mulder[2] dazu übergegangen die Verwendung einer Milchpipette von 10,77 ml Inhalt (an Stelle der bisher üblichen 11 ml-Pipette) vorzuschreiben, da dann bei dem mittleren Fettgehalt der holländischen Milch von 3,75% am wenigsten Korrekturen nötig werden. Die unterhalb 3,25 und oberhalb 4,25% anzubringenden Korrekturen sind im Original angegeben. Von einer Änderung der Butyrometer hat man Abstand genommen mit Rücksicht auf ihre internationale Verwendung; die regionalen Unterschiede im mittleren Fettgehalt sollten durch entsprechende Pipetten kompensiert werden. Für die bei der

[1] Chem. Weekbl. 48, 582 (1952) [Holländisch]. Rijksbureau voor Onderzoek van Handelswaren, 's-Gravenhage.

[2] Neth. Milk and Dairy J. 2, 210 (1948); 5, 104 (1951).

butyrometrischen Milchfettbestimmung nach GERBER benötigten Geräte, Reagenzien und für die Durchführung der Bestimmung werden unter der Bezeichnung „Standard Specification N 962"[1] sehr ins Einzelne gehende Anweisungen gegeben. L. ACKER.

Die butyrometrische Fettbestimmung von dickflüssigen Milcherzeugnissen (Breien und Fladen) ist nach P. C. DEN HERDER und F. DIJKSTRA[2] auf folgende Weise möglich: An Stelle der bei der Milchfettbestimmung eingeführten 11 ml-Pipette wird ein zylindrisches Meßgläschen verwendet, das in Höhe des Meßstriches konisch verengt ist und bis zu diesem Strich 11,00 ± 0,03 g Wasser faßt. Die Zerstörung der Substanz wird in diesem Gläschen vorgenommen. Beim anschließenden Übergießen in das Butyrometer bleiben etwa 2% am Rand hängen, so daß das Volumen des zu untersuchenden Produktes tatsächlich einer Menge von 10,8 g Wasser entspricht. Das spez. Gewicht der einzelnen Zubereitungen muß berücksichtigt werden; es ist für einige Beispiele wie Hafermilchbrei u. dgl. im Original angeführt und liegt zwischen 1,036 und 1,06. Zur Beschleunigung der Zerstörung wird nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure nach GERBER (91%ig) mit einem kleinen schmalen Rührer gerührt. Nach 1 min erfolgt das Überführen in das Butyrometer, worauf wie bei der Milchfettbestimmung nach GERBER verfahren wird. Die Unterschiede gegenüber der gravimetrischen Methode sollen geringfügig sein und werden mit 0,001—0,8% Fett je nach der Art der Zubereitung angegeben. L. ACKER.

Über Trockensubstanzbestimmungen in Futtermitteln, die Molkereinebenprodukte (Buttermilch, Molke usw.) enthalten, machen A. O. CALL und R. F. VAN POUCKE[3] brauchbare Vorschläge. Die Schwierigkeiten bei diesem Material liegen darin, daß die Lactose meist in kristalliner Form vorliegt und daher Kristallwasser enthält; bei einer Trocknung in der Gegend von 100° C wird dieses nur langsam abgegeben, wobei eine Zersetzung des Zuckers daneben einhergeht, so daß ungenaue Ergebnisse zu erwarten sind. Diese Schwierigkeit läßt sich beheben, wenn man die Probe mit Wasser verdünnt und dann die Trocknung bei 100° C vornimmt. Die dabei sich bildende β-Lactose kristallisiert ohne Wasser. Weiterhin gehen bei der Trocknung flüchtige Säuren verloren und Milchsäure soll bei den angewendeten Temperaturen teilweise zersetzt werden. Gemeinschaftsuntersuchungen an mehreren Präparaten führten zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Die üblichen Methoden der Trocknung im Vakuum oder bei 135° C bei normalem Druck oder die Toluoldestillation lassen sich auf diese Produkte nicht anwenden und machen die Ausarbeitung spezieller Methoden notwendig. Die Verf. stellen ein Verfahren zur Diskussion, das höhere Werte als die angeführten Methoden liefert. Dabei wird die eingewogene Probe mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert und dann im Vakuum bei 95—100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Je Milliliter verbrauchter Natronlauge werden 0,023 g in Abzug gebracht. Die erhaltenen Werte liegen durchschnittlich um 2% höher als die ohne Neutralisation ermittelten und die bei der Toluoldestillation gefundenen. L. ACKER.

Eine einfache Bestimmungsmethode von Sand in Futtermitteln gibt W. A. C. CAMPEN[4] an. Die Methode beruht darauf, daß man die Asche mit einer verdünnten

[1] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **6**, 62 (1952). Central Committee for Standardization in the Netherlands.

[2] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **6**, 18 (1952) (Holländisch). Rykszuivelstation, Leiden.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 785 (1952). West. Condensing Comp., Appleton, Wis. (USA).

[4] Chem. Weekbl. **48**, 579 (1952) [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht.

Flußsäurelösung behandelt, welche die Kieselsäure des Pflanzenmaterials löst, während der Sand nicht angegriffen wird. — 3 g des zu untersuchenden Materials werden bei 600° C 2 Std verascht. Die Asche wird dann in einen ERLENMEYER-Kolben von 250—500 ml Inhalt übergeführt, $^1/_4$ Std mit 75 ml 3 n Salzsäure gekocht und dann abkühlen gelassen. Man fügt 5 g Ammoniumfluorid zu, rührt um, erhitzt und erhält 5 min im Sieden. Dann filtriert man durch ein aschefreies Filter, wäscht säurefrei, trocknet das Filter und verascht wieder bei 600° C. Die Menge des Rückstandes entspricht dem Gehalt an Sand. L. ACKER.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur raschen nephelometrischen Bestimmung von Cholesterin schlagen O. J. POLLAK und BELLA WADLER[1] vor, das Cholesterin vor oder nach Verseifung in essigsaurer Lösung mit Digitonin zu fällen und die entstandene Trübung zu messen. Im Vergleich mit der colorimetrischen Methode nach R. SCHOENHEIMER und W. M. SPERRY[2] ergibt sich für das Gesamtcholesterin sehr gute Übereinstimmung, es werden aber mehr freies und weniger Estercholesterin gefunden. Infolgedessen ist der Esterquotient verschoben. Für Normalblut wird ein Gesamtcholesteringehalt von 120 bis 200 mg% angegeben. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von formaldehydbildenden Steroiden verwenden A. A. HENLY und MARJORIE POTTER[3] die bekannte Reaktion mit Chromotropsäure und übertragen die Methode auf die CONWAY-Gefäße. Die essigsaure Lösung (1 ml) wird in den inneren Teil gefüllt, in den äußeren Teil kommen 2 ml 0,2%ige Chromotropsäure in 15 n Schwefelsäure. Die Destillation ist bei 50° C in 17 Std zu Ende, und die Farbe kann bei 570 mμ unmittelbar gemessen werden. Im Unicam-Spektrophotometer ergibt sich für 1,5 μg HCHO eine Extinktion von 0,26, wenn die Reaktionsmischung 30 min auf 100° C erhitzt wird. 25 μg Cortison ergeben eine Extinktion von 0,35. Bei Harnextrakten sind die erhaltenen Werte für die formaldehydbildenden Steroide größer, wenn die Spaltung mit β-Glucuronidase erfolgt, als wenn man 18 Std lang bei p_H 1 hydrolysiert wie bei den älteren Methoden. Bei intramuskulärer Injektion von A.C.T.H. finden die Verf. eine bedeutende Steigerung der Ausscheidung formaldehydbildender Steroide im Harn. K. HINSBERG.

17-Ketosteroide. In Bestätigung der Befunde von N. H. CALLOW, R. K. CALLOW und C. W. EMMENS[4] findet H. PFISTER[5], daß das Ausfärben bei der Bestimmung der 17-Ketosteroide nach ZIMMERMANN in absulut alkoholischer Lösung besser gelingt, als in wäßrig-alkoholischer Lösung. An Stelle der schwer zu stabilisierenden 2,5 n KOH-Lösung in absolutem Äthanol wird eine 5 n KOH-Lösung in absolutem Methanol empfohlen. Es wird eine modifizierte (s. o.) Methode zur Bestimmung der 17-Ketosteroide in 10 ml Harn beschrieben.

Zur Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide im Blut geben C. DUMAZERT und G. VALENSI[6] eine Vorschrift, die sich an das Verfahren von W. ZIMMERMANN[7] anlehnt. In einem großen Zentrifugenglas werden 5 ml Plasma oder Serum mit

[1] J. Lab. clin. Med. **39**, 791 (1952). Quincy City Hospital, Quincy, Mass. (USA).
[2] J. biol. Chemistry **106**, 745 (1934).
[3] Lancet **1952**, I, 697. Hospital of St. John a. St. Elizabeth, London.
[4] Biochemic J. **32**, 7, 1312 (1938).
[5] Biochem. Z. **323**, 157 (1952). Univ. Bern.
[6] C. R. Soc. biol. (Paris) **146**, 471 (1952). Fac. de Médecine et de Pharmacie.
[7] Vgl. diese Z. **137**, 316 (1952/53).

0,5 ml 12 n Schwefelsäure 15 min am Rückfluß hydrolysiert. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren mit 1 g $CaCO_3$ wird das Wasser durch 10 g wasserfreies Natriumsulfat gebunden und der Rückstand mit 30 ml peroxydfreiem Äther erschöpfend extrahiert. Die phenolischen Steroide werden durch Waschen mit 15%iger KOH-Lösung entfernt, dann mit 10 ml gesättigter $KHSO_4$-Lösung und schließlich mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Der Äther wird verdampft, der Rückstand in 0,2 ml aldehydfreiem Äthanol gelöst; 0,2 ml 2%iges Dinitrobenzol in Alkohol und 0,2 ml wäßrige 5 n KOH-Lösung werden zugesetzt. Die Farbe entwickelt sich im Dunkeln in 105 min bei 25° C, dann gibt man 5 ml einer Mischung aus 30 ml Glycerin und 70 ml Alkohol zu und mißt bei 500 mμ. Es werden folgende Werte gefunden:

	Harn mg 24 Std	Blut mg/l
normal Männer (M)	14,8—15,2	9,6—9,8
normal Frauen (F)	8,8— 9,2	8,6—8,8
Cushing	17,8	9,4
Addison (F)	3,2	—
Gigantismus (M)	15,8	10,8
Syndrom Hypertensif (F) . .	0,8	6,8
Pluriglanduläre Insuff. (M). .	6,5	11,2
Herz-Leber-Erkrankung (M) .	9,4	9,6

K. Hinsberg.

Für eine chemische Bestimmung von Penicillin in Kulturflüssigkeiten verwenden Anne Beloff-Chain und F. Dentice D'Accadia[1] die Jodbindungsreaktion, die von anderer Seite für reine Lösungen mit Erfolg verwendet worden ist. Sie kühlen 5 ml der Kulturlösung mit 10 ml Amylacetat auf 3—4° C ab, säuern dann mit n Salzsäure bis p_H 2 an und extrahieren sofort durch heftiges Schütteln. Die Schichten lassen sie im Eisbad trennen, entfernen die wäßrige Phase und trocknen die Amylacetatmischung mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat. Dann geben sie 7 ml der Amylacetatlösung in einen zweiten Scheidetrichter zu 5 ml 0,2 m Phosphatpuffer (p_H 7), schütteln heftig, warten die Trennung der Schichten ab, entnehmen einen Teil der wäßrigen Phase, z. B. 1 ml mit 150—1200 Einheiten, geben 2 ml n NaOH-Lösung zu, lassen 5 min stehen und versetzen dann mit 2 ml 1,2 n Salzsäure und 5 ml 0,01 n Jodlösung. Nach 10 min wird das überschüssige Jod mit Thiosulfat und Natriumstärkeglykolat als Indicator[2] zurücktitriert. Ein Leerwert wird hergestellt, indem man die auf p_H 2 angesäuerte Lösung 2 min im Wasserbad kocht, dann abkühlt und wie oben beschrieben behandelt. Auf diese Weise wird das Penicillin völlig inaktiviert. Auch von dem inaktivierten Produkt in der ursprünglichen Lösung wird Jod verbraucht. Deshalb muß hierfür noch ein Korrektionsfaktor eingeführt werden, der für jedes Kulturmedium gesondert bestimmt werden muß. Die Berechnung erfolgt entweder in mg Penicillin oder in Einheiten. Bestimmungsversuche mit Zusätzen von Penicillin auch unter Variation der Hydrolysebestimmungen ergaben einen Fehler von — 2 bis — 9%. K. Hinsberg.

[1] Analyst (London) **77**, 423 (1952). Ist. Sup. di Sanità, Rom.

[2] Peat, S., E. J. Bourne und R. D. Thrower, Nature (London) **159**, 810 (1947).